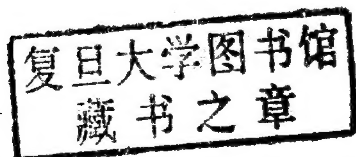
普通高等教育“九五”国家级重点教材

# 热力学·统计物理

（第三版）

汪志诚




高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书系作者在所编《热力学·统计物理》(第二版)的基础上，根据学科的发展以及当前的教学实际，按照国家级重点教材的要求修订而成的．修订时保持了原书简明、流畅和便于教学的优点，增删了部分内容，并对个别不足、不妥之处进行了补充和修改，使教材的科学性、教学适用性和先进性有了进一步的增强，教材的整体质量有了新的提高．

全书共 11 章，其中热力学部分 5 章，统计物理学部分 6 章．全书内容包括：热力学的基本规律，均匀物质的热力学性质，单元系的相变，多元系的复相平衡和化学平衡，不可逆过程热力学简介，近独立粒子的最概然分布，玻耳兹曼统计，玻色统计和费米统计，系综理论，涨落理论，非平衡态的统计理论．

本书是高等学校“九五”国家级重点教材．本书可作为高等学校物理类各专业学生学习热力学与统计物理学课程的教材，也可供其它有关人员参考．

# 第三版编写说明

本书第三版保持第二版的体系结构，重新改写了某些章节，增删了部分内容，并对一些不足、不妥之处进行了补充修改.

全书共11章，其中热力学部分5章，统计物理学部分6章.国内外热力学统计物理的本科教材，讲述上有不同的体系结构.例如，关于热力学与统计物理学的关系，是将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体，还是分开讲述；经典统计与量子统计的关系，是按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计，还是以量子统计为主而将经典统计作为量子统计的经典极限；概率法与系综法是否独立讲述，等等.编者在兰州大学讲授热统课多年，也作过各种尝试.从完全按历史发展的顺序讲热力学、气体分子动理论、经典统计、量子统计到将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体、将经典统计作为量子统计的极限，都作过尝试.在反复实践的基础上，我们体会到不同的体系各有其长处和短处，需要全面考虑、选择一个适当的体系.将热力学和统计物理学统为一体的长处是从一开始就可以使学生对热力学的统计本质有深入的理解，强调物质的原子本性更符合现代物理学工作者的思维方式.但是这种讲法不免冲淡了热力学简明的逻辑推理，不利于初学者对唯象方法的掌握.鉴于热力学作为一门基础科学今天仍然具有根本意义（不可逆过程热力学的进展是一个明显的例子），本书仍将热力学与统计物理学分开讲述而力图注意二者的前后呼应.按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计适应我国热统课先于量子力学课的教学安排，并可对经典统计的成功与失败提供完整的图象.经典统计的失败是建立量子理论的背景之一，初学者对此有所了解是适宜的.这种讲法的短处是，某些概念（例如微观状态

数、能级对外参量的依赖关系等)在量子统计的表述较经典统计的表述要来得明白易懂,而且经典统计与量子统计的统计方法相同,分开讲述不免有所重复、占用较多的学时.本书将经典统计与量子统计并列讲述,我们感到这种处理既可适应课程安排、节省学时,更重要的是可以突出经典统计与量子统计的对比.虽然系综法是普遍理论、概率法仅适用于近独立粒子系统,由于处理互作用粒子系统的复杂性,在实际应用中概率法也是使用很广的.我们感到二者独立讲述思路清晰、方法单纯,利于初学者的掌握.

热力学统计物理是在19世纪40年代到20世纪20年代奠定其理论基础的.其后在概念、理论方法和实际应用上都有许多重要进展.我们感到可以将其中某些内容适当地编入热统教材.基于这一考虑,我们在§2.8讲述获得低温的方法时介绍了$^3$He/$^4$He稀释致冷和激光致冷;在第五章讲述了非线性不可逆过程热力学,并以三分子模型为例介绍了耗散结构的概念;对临界现象在§3.9和§10.2分别讲述了朗道连续相变理论和临界点附近涨落与关联的理论,介绍了临界乳光理论;在§8.3介绍了玻色爱因斯坦凝聚的新进展;在§8.5讲述金属自由电子气体时介绍了其多电子理论背景;§8.7介绍了二维电子气体和量子霍尔效应;在§9.7和§9.8分别以固体的声子和液He的声子、旋子为例介绍了元激发和准粒子的概念;在§10.5以光学粘胶、多普勒致冷和磁光陷阱为例讲述了朗之万方程的应用,等等.在正文和习题中还介绍了某些进一步的进展或应用.我们希望这些也许有助于加深学生对基本内容的理解、开阔学生的视野、引起学生的兴趣并有利于科学思维的培养.

目前国内物理专业热统课的学时一般在70左右.本书的内容显得多了些.教师在使用本书时请根据实际情况作适当的增删,书中有些章节可以留给学生自由阅读.

从1980年本书第一版出版,至今20年了.在编写和两次修订本书的过程中,得到许多同行的关心、支持和帮助.在这里不可能

一一加以列举.编者特别感谢北京大学赵凯华、章立源、林宗涵、黄昀,南京大学龚昌德,武汉大学熊吟涛,北京师范大学杨展如,首都师范大学李申生,中国科技大学郑久仁,安徽大学缪胜清和中科院理论物理所朱重远、半导体所王炳燊等教授所给予的支持和帮助.感谢徐躬耦教授和段一士教授对编写工作的一贯关心和支持.黄昀教授和郑久仁教授审阅了第三版书稿,提出了宝贵的意见;在第三版修订过程中,国家教委重点教材建设管理委员会和兰州大学各级领导给予了大力支持,编者在此表示衷心的感谢.

王竹溪先生是我国热力学统计物理教学的奠基人.他的著作哺育了我国几代学子.编者早年在北京大学求学时有幸亲聆王先生讲授热统课,后来在长期的热统教学中又以他的著作为教材,得益良多.在完成本书之际,谨表示对王竹溪先生的深切怀念.

编者水平有限,书中错误和不足不妥之处在所难免,欢迎读者赐正.

编者

2000年11月于兰州大学

# 导　言

我们在日常生活中接触的宏观物体是由大量微观粒子(分子或其它粒子)构成的.这些微观粒子不停地进行着无规则的运动.人们把这大量微观粒子的无规则运动称作物质的热运动.热运动有其自身固有的规律性.热运动的存在又必然影响到物质的各种宏观性质.例如,物质的力学性质、热学性质、电磁性质、聚集状态、化学反应进行的方向和限度等都与物质的热运动状态有关.热运动也必然影响到宏观物质系统的演化.

热力学和统计物理学的任务是:研究热运动的规律,研究与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化.

热力学和统计物理学的任务虽然相同,但研究的方法是不同的.

热力学是热运动的宏观理论.通过对热现象的观测、实验和分析,人们总结出热现象的基本规律.这就是热力学第一定律、第二定律和第三定律.这几个基本规律是无数经验的总结,适用于一切宏观物质系统.这就是说,它们具有高度的可靠性和普遍性.热力学以这几个基本规律为基础,应用数学方法,通过逻辑演绎可以得出物质各种宏观性质之间的关系、宏观过程进行的方向和限度等结论,只要其中不加上其它假设,这些结论就具有同样的可靠性和普遍性.普遍性是热力学的优点.我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统.但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关,根据热力学理论不可能导出具体物质的特性.在实际应用上必须结合实验观测的数据,才能得到具体的结果.此外,热力学理论不考虑物质的微观结构,把物质看作连续体,用连续函数表达物质的性质,因此不能解释涨落现象.这是热力学的局限性.

统计物理学是热运动的微观理论.统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子所构成这一事实出发,认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现,宏观物理量是微观物理量的统计平均值.由于统计物理学深入到热运动的本质,它就能够把热力学中三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理,阐明这三个定律的统计意义,还可以解释涨落现象.不仅如此,在对物质的微观结构作出某些假设之后,应用统计物理学理论还可以求得具体物质的特性,并阐明产生这些特性的微观机理.统计物理学也有它的局限性.由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设,所得的理论结果也就往往是近似的.当然,随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展,统计物理学的理论结果也更加接近于实际.

在学习了这门学科的具体内容之后,我们便可以更清楚地认识到热力学方法和统计物理学方法的区别,它们的深刻联系,以及它们在研究热现象中的相辅相成作用.

# 目　　录

# 第一章 热力学的基本规律

## §1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

热力学研究的对象是由大量微观粒子(分子或其它粒子)组成的宏观物质系统.与系统发生相互作用的其它物体称为外界.根据系统与外界相互作用的情况,可以作以下的区分:与其它物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系;与外界有能量交换,但没有物质交换的系统称为闭系;与外界既有能量交换,又有物质交换的系统称为开系.当然,绝对意义下的孤立系统实际上是不存在的.这样的系统甚至不可能成为研究的对象.对系统进行观测要求外界对系统施加作用,并从系统取得反馈的信息,这就破坏了系统的孤立性.实际情况是,当系统与外界的相互作用十分微弱,其相互作用能量远小于系统本身的能量、在讨论中可以忽略不计时,我们就把系统看作孤立系统.所以孤立系统的概念是一个理想的极限概念.以后我们将会看到,这一概念在热力学和统计物理学中是十分重要和有用的.有关开系的问题我们将在第三章以后讨论,目前暂不考虑.

经验指出,一个孤立系统,不论其初态如何复杂,经过足够长的时间后,将会到达这样的状态,系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化,这样的状态称为热力学平衡态.

我们再作几点说明.

第一,系统由其初始状态达到平衡状态所经历的时间称为弛豫时间.弛豫时间的长短由趋向平衡的过程的性质确定.从日常尺度的观点看,弛豫时间可以很短也可以很长.例如,在气体中压强

趋于均匀是气体分子通过碰撞交换动量的结果,大约需时 $10^{-16}$s. 在扩散现象中,要求分子作宏观距离的位移,浓度的均匀化在气体中仅需几分钟,而在固体中则可达数小时、数星期甚至更长的时间.平衡态要求系统的各种宏观性质不随时间而变化,相应地应取其中最长的弛豫时间作为系统的弛豫时间.

第二,在平衡状态之下,系统的宏观性质虽然不随时间而改变,但组成系统的大量微观粒子仍处在不断的运动之中,只是这些微观粒子运动的统计平均效果不变而已.因此热力学的平衡状态是一种动的平衡,常称为热动平衡.

第三,在平衡状态之下,系统宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落,这种涨落在适当的条件下可以观察到,这是统计平均的必然结果.不过,对于宏观的物质系统,在一般情况下涨落是极其微小而可以忽略的.在热力学中我们将不考虑涨落,而认为平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值.

第四,前面给出了孤立系统平衡态的定义.平衡状态的概念不限于孤立系统.对于非孤立系,可以把系统与外界合起来看作一个复合的孤立系统,根据孤立系统平衡状态的概念推断系统是否处在平衡状态.

现在讨论如何描述一个热力学系统的平衡状态.前面已经说过,在平衡状态之下,系统各种宏观物理量都具有确定值.热力学系统所处的平衡状态就是由其宏观物理量的数值确定的.由于宏观量之间存在一定的内在联系,表现为数学上存在一定的函数关系,这些宏观量不可能全部独立地改变.我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量.这些自变量本身可以独立地改变,我们所研究的系统的其它宏观量又都可以表达为它们的函数.这些自变量就足以确定系统的平衡状态,我们称它们为状态参量;其它的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数,便称为状态函数.我们通过几个具体例子加以说明.

假设所研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体.气体装

在一个封闭的容器里，具有确定的体积和压强. 如果对气体加热，容易发现，气体的体积由于封闭在容器内未有显著的改变，但压强却增加了. 因此要描述该气体的状态至少需要体积和压强两个参量，这两个参量是可以独立改变的. 体积描述气体的几何性质，叫做几何参量；压强描述气体的力学性质，叫做力学参量. 对于液体和各向同性的固体，也可以用体积和压强作为几何参量和力学参量来描述它们的平衡状态. 对于非各向同性的固体，几何参量和力学参量是应变张量和应力张量. 在本课程中我们限于讨论各向同性的固体.

假如所研究的是混合气体，例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分，则仅用体积和压强这两个参量便不足以完全描写该混合气体的状态. 因为在给定的总质量和体积、压强下，三种气体所含的百分比不同，混合气体的某些性质便不相同，其状态也就不同. 因此要确定系统的状态，还必须知道各种化学组分的数量，例如各组分的质量或物质的量[①]. 这些参量称为化学参量.

假如物质系统是处在电场或磁场中的电介质或磁介质，还必须引进电磁参量来描述系统的状态，例如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等.

总起来说，在热力学中需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描写热力学系统的平衡状态. 这四类参量都不是热力学所特有的参量，它们的测量分别属于力学、电磁学和化学的范围. 我们将会看到，热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数. 当然，如果在所研究的问题中不涉及电磁性质，就不必引入电磁参量；不考虑与化学成分有关的性质，系统中又不发生化学反应，就不必引入化学参量. 在这种情形下，只需要体积和压强两个状态参量便可以确定系统的状态. 我们称这样的系统为简单系统.

---

① 某组分物质的量是指所含某组分的质量除以该组分的摩尔质量.

如果一个系统各部分的性质是完全一样的,该系统称为均匀系.一个均匀的部分称为一个相,因此均匀系也称为单相系.如果整个系统不是均匀的,但可以分为若干个均匀的部分,该系统称为复相系.例如水和水蒸气构成一个两相系,水为一个相,水蒸气为另一个相.前面关于平衡状态的描述是对均匀系而言的.对于复相系,每一个相都要用上述四类参量来描述.不过整个系统要达到平衡,还要满足一定的平衡条件,各个相的参量不完全是独立的.这类问题将在第三章和第四章讨论.

当系统处在非平衡状态时,要描写它就更为复杂了.我们限于讨论下述情况:整个系统虽然没有达到平衡状态,但如果将系统划分为若干个小部分,使每个小部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统,由于(ⅰ)各部分之间只通过界面区域的分子发生相互作用(参阅§1.5),(ⅱ)各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多,各个小部分能够分别近似地处在局域的平衡状态.对于这样的系统,每个小部分可以用上述四类参量进行描写.这一类问题将在第五章讨论.

最后提一下热力学量的单位.在国际单位制中,长度的单位是米(m),体积的单位是立方米($m^3$).压强是作用在单位面积上的力.力的单位是牛顿(N),

$$1\ \mathrm{N} = 1\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-2}}$$

所以压强的单位是牛顿每平方米($\mathrm{N \cdot m^{-2}}$),称为帕斯卡(Pa).压强还有一个常用值 $p_n$(称为标准大气压),

$$1\,p_n = 101\ 325\ \mathrm{Pa}$$

能量的单位是焦耳(J),

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{N \cdot m}$$

其它热力学量的单位将在以后陆续介绍.

# §1.2 热平衡定律和温度

上节介绍了描述热力学平衡状态的状态参量.现在讨论热力学所特有的一个物理量——温度.

温度表征物体的冷热程度.温度概念的引入和定量测量都是以热平衡定律为基础的.我们首先对有关的概念作一简略的说明.

将两个物体用一固定的器壁隔开,使两物体之间不发生物质的交换和力的相互作用(假设没有电磁作用).如果器壁具有这样的性质,当两个物体通过器壁相互接触时,两物体的状态可以完全独立地改变,彼此互不影响,这器壁就称为绝热的.非绝热的器壁称为透热壁.图 1.1 是一个例子.两气体被固定的器壁隔开.可以通过移动活塞而改变气体 1 的体积 $V_1$.如果中间的器壁是绝热的,气体 2 的状态将不受任何影响[图 1.1(a)].如果中间的器壁是透热的,当气体 1 的体积 $V_1$ 发生改变时气体 2 的状态也会发生改变[图 1.1(b)].

两个物体通过透热壁相互接触称为热接触.假设有两个物体,各自处在平衡状态.如果令这两个物体进行热接触,经验表明,一般来说两个物体的平衡都会受到破坏,它们的状态都将发生改变.但是经过足够长的时间之后,它们的状态便不再发生变化,而达到一个共同的平衡态.我们称这两个物体达到了热平衡.

如果用绝热壁将物体 A 和物体 B 隔开,而令 A 和 B 同时与物体 C 进行热接触,如图 1.2(a)所示,经过足够长的时间后,A 和 B 将与 C 达到热平衡.如果这时将 A 和 B 之间的绝热壁换为透热壁,如图 1.2(b)所示,实验表明物体的状态不会发生任何变化,亦即这时物体 A 和物体 B 仍然处在热平衡.不仅如此,如果物体 A 和物体 B 各自与处在同一状态的物体 C 达到热平衡,若令 A 与 B 进行热接触,它们也将处在热平衡.这就是说,如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡,它们彼此也必处在热平衡.这个经验事

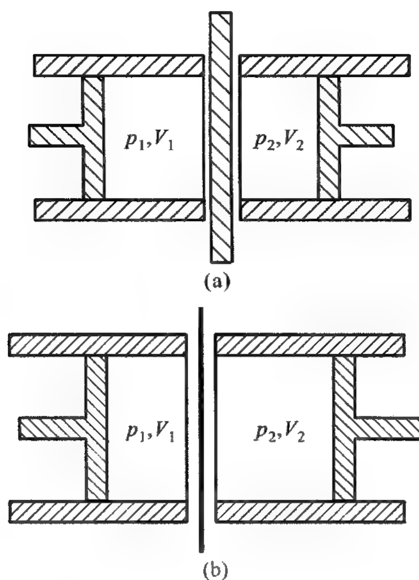



图　1.1

实称为热平衡定律.

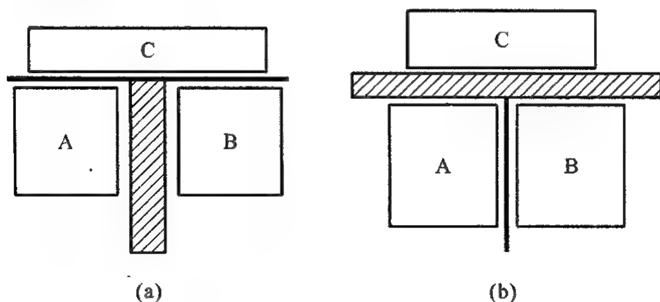



图　1.2

根据热平衡定律可以证明,处在平衡状态下的热力学系统,存在一个状态函数,对于互为热平衡的系统,该函数的数值相等.为

明确起见,我们考虑简单系统.设系统 C 处在热平衡状态,体积为 $V_C$,压强为 $p_C$.以 $p_A$ 表系统 A 的压强.如前所述,如果 A 与 C 达到热平衡,A 的体积 $V_A$ 就不是任意的.这就是说,在 $V_A, p_A; V_C, p_C$ 四个变量之间必然存在一个函数关系:

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \tag{1.2.1}$$

由上式原则上可以解出

$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \tag{1.2.2}$$

同理,如果系统 B 与系统 C 达到热平衡,它们的状态参量也必然存在函数关系:

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C; V_C) = 0 \tag{1.2.3}$$

或

$$p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \tag{1.2.4}$$

如果 A、B 都与 C 达到热平衡,式(1.2.2)和式(1.2.4)应同时成立,即有

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \tag{1.2.5}$$

但根据热平衡定律,如果 A、B 都与 C 达到热平衡,则 A 与 B 也必达到热平衡,亦即 A、B 的状态参量间应存在下述函数关系:

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \tag{1.2.6}$$

式(1.2.6)应是式(1.2.5)的直接结果.式(1.2.6)既与变量 $V_C$ 无关,式(1.2.5)中所含的变量 $V_C$ 在等式两边应可消去,亦即式(1.2.5)应可简化为

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B) \tag{1.2.7}$$

式(1.2.7)指出,互为热平衡的系统 A 和 B,分别存在一个状态函数 $g_A(p_A, V_A)$ 和 $g_B(p_B, V_B)$,而且两个函数的数值相等.经验表明,两个物体达到热平衡时具有相同的冷热程度——温度.所以函数 $g(p, V)$ 就是系统的温度.这样我们便根据热平衡定律证明了,处在平衡态下的系统态函数温度的存在.由于热平衡定律在热力学理论中的地位,人们把它称为热力学第零定律.

热平衡定律不仅给出了温度的概念,而且指明了比较温度的方法.由于互为热平衡的物体具有相同的温度,我们在比较两个物体的温度时,不需要令两物体直接进行热接触,只需取一个标准的物体分别与这两个物体进行热接触就行了.这个作为标准的物体就是温度计.

要定量地确定温度的数值,还必须对不同的冷热程度给予数值的表示,即确定温标.现在人们约定用理想气体温标作为标准.下面对理想气体温标作一简单的介绍.先说定容气体温度计.保持气体温度计中气体的体积不变,以气体压强随其冷热程度的改变作为标志来规定气体的温度,并规定纯水的三相点温度(水、冰、水蒸气三相平衡共存的温度)为 273.16.以 $p_t$ 表示在三相点下温度计中气体的压强,当温度计中气体的压强为 $p$ 时,用线性关系规定这时气体的温度 $T_V$ 为

$$T_V = \frac{p}{p_t} \times 273.16 \tag{1.2.8}$$

上式是定容气体温度计确定温标的公式.实验表明,在压强趋于零的极限下,各种气体所确定的 $T_V$ 趋于一个共同的极限温标,这个极限温标就称作理想气体温标.我们用 $T$ 表示用理想气体温标计量的温度:

$$T = 273.16\ \mathrm{K} \times \lim_{p_t \to 0} \left( \frac{p}{p_t} \right) \tag{1.2.9}$$

式中 K(开)是它的单位.

在热力学第二定律的基础上可以引入一种不依赖于任何具体物质特性的温标,称为热力学温标.这将在§1.12 中讲述.热力学温标是热力学理论和近代科学上使用的标准温标.在§1.12 中我们还将证明,在理想气体温标可以使用的温度范围内,理想气体温标与热力学温标是一致的.

日常生活中常用摄氏度表示温度.摄氏温度 $t$ 与热力学温度 $T$ 之间的数值关系为

$$t = T - 273.15$$

它的单位是℃(摄氏度).

## §1.3 物态方程

在§1.1中讲过,一个热力学系统的平衡状态可以由它的几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量的数值确定.§1.2根据热平衡定律证明了,在平衡状态下热力学系统存在状态函数温度.物态方程就是给出温度与状态参量之间的函数关系的方程.如前所述,气体、液体和各向同性的固体等简单系统,可以用体积 $V$ 和压强 $p$ 来描述它们的平衡状态,所以简单系统的物态方程的一般形式为

$$f(p, V, T) = 0 \tag{1.3.1}$$

式(1.3.1)的具体函数关系视不同的物质而异.由于 $p$、$V$、$T$ 之间存在这一函数关系,在实际问题中我们可以根据方便将其中两个量看作独立参量,而将第三个量看作这两个量的函数.例如,若将 $V$ 和 $T$ 看作独立参量,$p$ 便是它们的函数;若将 $p$ 和 $T$ 看作独立参量,$V$ 便是它们的函数.

在应用热力学理论研究实际问题时,往往要用到物态方程的知识.因此物态方程在热力学中是一个很重要的方程.各种物质的物态方程的具体函数关系不可能由热力学理论推导出来,而要由实验测定.根据物质的微观结构,应用统计物理学的理论,原则上可以导出物态方程.这将在统计物理学部分讲述.

在介绍具体物质的物态方程之前,我们先介绍几个与物态方程有关的物理量.体胀系数 $\alpha$ 是

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.3.2}$$

$\alpha$ 给出在压强保持不变的条件下,温度升高 1 K 所引起的物体体积的相对变化.

压强系数 $\beta$ 是

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.3.3}$$

$\beta$ 给出在体积保持不变的条件下，温度升高 1 K 所引起的物体压强变化的相对变化.

等温压缩系数 $\kappa_T$ 是

$$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.3.4}$$

$\kappa_T$ 给出在温度保持不变的条件下，增加单位压强所引起的物体体积的相对变化. 在温度不变时，物体的体积一般都随压强的增加而减少（以后我们会看到，这是平衡稳定性的要求），式(1.3.4)中含一个负号是为了使 $\kappa_T$ 取正值.

由于 $p$、$V$、$T$ 三个变量之间存在函数关系(1.3.1)，其偏导数之间将存在下述关系[附录式(A.6)]：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-1 \tag{1.3.5}$$

因此 $\alpha$、$\beta$、$\kappa_T$ 满足

$$\alpha=\kappa_T\beta p \tag{1.3.6}$$

实验中令固体或液体升温而保持其体积不变是难以实现的. 因此其压强系数 $\beta$ 通常是通过式(1.3.6)并利用实验测得的 $\alpha$、$\kappa_T$ 计算出来的.

如果已知物态方程，由式(1.3.2)和式(1.3.4)可以求得 $\alpha$ 和 $\kappa_T$；反之，通过实验测得 $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 也可以获得有关物态方程的信息.

下面介绍几种物质的物态方程.

**（一）气体**

首先讨论理想气体的物态方程. 理想气体反映各种气体在压强趋于零时的共同的极限性质. 在一般条件下，实际气体也近似于理想气体. 因此在精确度容许的情形下，人们往往把气体当作理想气体来处理. 理想气体是一个重要的理论模型.

1662 年玻意耳发现,对于固定质量的气体,在温度不变时其压强 $p$ 和体积 $V$ 的乘积是一个常数:

$$pV = C \tag{1.3.7}$$

常数 $C$ 在不同的温度下有不同的数值.式(1.3.7)称为玻意耳定律.有时也称为玻意耳－马略特定律,因为马略特在 1679 年也独立地发现了这个定律.

1811 年阿伏伽德罗提出,在相同的温度和压强下,相等体积所含各种气体的质量与它们各自的分子量成正比.换句话说,在相同的温度和压强下,相等体积所含各种气体的物质的量相等.这称为阿伏伽德罗定律,简称阿氏定律.

精确的实验表明,玻意耳定律和阿氏定律并不完全正确.不过它们的偏差随着气体压强的减小而减小.在压强趋于零的极限条件下,气体是完全遵从这两个定律的.

下面我们根据玻意耳定律、阿氏定律和理想气体温标的定义,导出理想气体的物态方程.我们首先导出具有固定质量的理想气体,其任意两个平衡状态Ⅰ($p_1, V_1, T_1$)和Ⅱ($p_2, V_2, T_2$)的状态变量之间的关系.为此,假设气体由状态Ⅰ分两步变到状态Ⅱ.第一步,保持体积 $V_1$ 不变,使气体的温度变为 $T_2$.根据理想气体温标的定义,这时气体的压强 $p_2'$ 为

$$p_2' = p_1 \frac{T_2}{T_1} \tag{1.3.8}$$

第二步,保持气体的温度不变,而使气体的压强变为 $p_2$.由玻意耳定律知

$$p_2' V_1 = p_2 V_2 \tag{1.3.9}$$

将以上两式联立,得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \tag{1.3.10}$$

式(1.3.10)说明,对于固定质量的理想气体,各个状态的 $\frac{pV}{T}$ 值是

一个常量.应当注意,这是两态之间的关系,与气体由Ⅰ变到Ⅱ的过程无关.

但是根据阿氏定律,对于具有相同的"物质的量"的各种理想气体,常量$\frac{pV}{T}$的数值是相等的.我们用 $R$ 表示对于 1 mol 理想气体该常量的值,名为摩尔气体常量.$R$ 的数值可以由 1 mol 理想气体在冰点($T_0 = 273.15$ K)及 $1p_n$ 下测得的体积 $V_0$ 定出[①].由

$$V_0 = 22.414 \times 10^{-3} \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

可以得到

$$R = \frac{p_n V_0}{T_0} = 8.314\ 5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

因此,对于 1 mol 理想气体,其物态方程为

$$pV = RT$$

而 $n$ mol 理想气体的物态方程则为

$$pV = nRT \tag{1.3.11}$$

我们是根据玻意耳定律、阿氏定律和理想气体温标的定义导出物态方程(1.3.11)的.显然式中的 $T$ 应理解为由理想气体温标给出的气体温度.由于理想气体温标和热力学温标一致,在引入热力学温标之后我们将把式中的 $T$ 理解为由热力学温标给出的气体温度.在证明理想气体温标与热力学温标一致时要用到关于理想气体的另一个实验规律——焦耳定律[②].从热力学的角度来看,玻意耳定律、焦耳定律和阿氏定律是三个互相独立的实验规律.它们反映各种气体在压强趋于零时的共同的极限性质.热力学把严格遵从这三个规律的气体称为理想气体.从微观的角度来看,理想气体是忽略了气体中分子之间相互作用的一个理论模型.当气体

① 关于如何从实际气体的实验结果求理想气体的摩尔体积,见:王竹溪,《热力学》,第二版,高等教育出版社,1960,§12.

② 见:王竹溪,《热力学》,第二版,高等教育出版社,1960,97至98页.

压强足够低时,气体足够稀薄,分子之间的平均距离足够大,其平均相互作用能量将远小于分子的平均动能,可以忽略.我们将在统计物理学部分详细地讲述这个问题.

为了更精确地描述气体的行为,人们提出了许多描述实际气体的物态方程.范德瓦耳斯方程,简称范氏方程,是最常见的方程之一.对于 $n$ mol 的气体,范氏方程为

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \tag{1.3.12}$$

其中 $a$ 和 $b$ 是常量,其值视不同的气体而异,可以由实验测定.表 1.1 列出某些气体的 $a$ 和 $b$ 的数值.

**表 1.1**

| 气体 | $a/(\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-1}})$ | $b/(\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})$ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0.024 76 | 0.026 61 |
| He | 0.003 456 | 0.023 70 |
| $CO_2$ | 0.363 9 | 0.042 67 |
| $H_2O$ | 0.553 5 | 0.030 49 |
| $O_2$ | 0.137 8 | 0.031 83 |
| $N_2$ | 0.140 8 | 0.039 13 |

范氏方程可以在理想气体物态方程的基础上进行修改而得到,其中 $nb$ 是考虑到分子间的斥力(或分子本身的大小)而引进的改正项,$\frac{an^2}{V^2}$是考虑到分子之间的吸引力而引进的改正项.当气体密度足够低,可以忽略 $\frac{an^2}{V^2}$ 和 $\frac{nb}{V}$ 两个改正项时,范氏方程(1.3.12)就过渡到理想气体的物态方程(1.3.11).范氏方程还被用于描述液体和气体之间的转变,得到一些有意义的结果.

昂尼斯将物态方程展开为级数:

$$p=\left(\frac{nRT}{V}\right)\left[1+\frac{n}{V}B(T)+\left(\frac{n}{V}\right)^2C(T)+\cdots\right] \tag{1.3.13}$$

称为位力展开. 其中 $B(T)$、$C(T)$、……分别称为第二、第三、……位力系数. 它们是温度的函数. 图 1.3 画出几种气体的第二位力系数随温度的变化. 在低温下,分子的动能小,分子间的吸引力使气体的压强降低,这时 $B(T)$ 为负值. 在高温下,吸引力的影响减弱,分子间的斥力变得显著,斥力使压强增加,因而 $B(T)$ 变为正值[参阅式(9.6.16)].

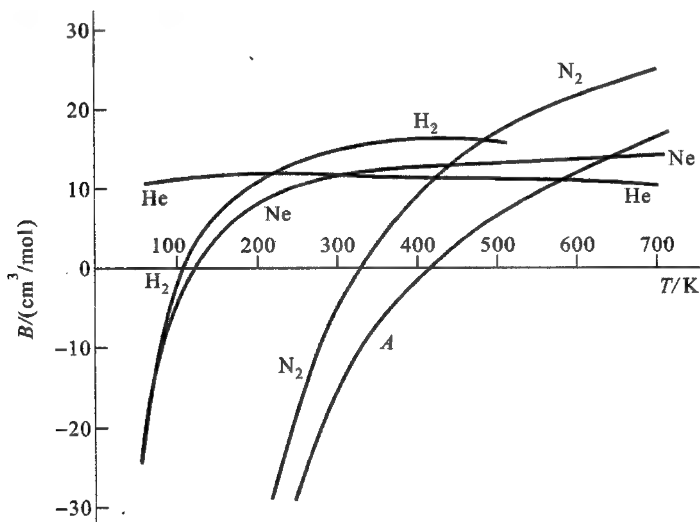



图 1.3

### (二) 简单固体和液体

对于简单固体(各向同性固体)和液体,可以通过实验测得的体胀系数 $\alpha$ 和等温压缩系数 $\kappa_T$ 获得有关物态方程的信息. 固体和液体的膨胀系数是温度的函数,与压强近似无关,其典型数值如

下：在室温范围内，固态钠 $\alpha=2\times10^{-4}$/K，固态钾 $\alpha=2\times10^{-4}$/K，水银 $\alpha=1.8\times10^{-4}$/K. 等温压缩系数可以近似看作常量，其典型数值如下：固态银，$\kappa_T=1.3\times10^{-10}$/Pa（压强为 0 Pa）；金刚石，$\kappa_T=1.6\times10^{-10}$/Pa（压强在 $4.0\times10^8$ Pa 至 $10^{10}$ Pa 的范围内）；水 $\kappa_T=5.2\times10^{-10}$/Pa（压强在 $1\times10^5$Pa 至 $2.5\times10^6$Pa 的范围内）. $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 的数值都很小. 在一定的温度范围内可以近似看作常数. 将体积 $V$ 在温度 $T_0$ 和零压强的附近展开，准确到一级近似，可以得到如下的物态方程：

$$V(T,p)=V_0(T_0,0)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T p] \tag{1.3.14}$$

**（三）顺磁性固体**

将顺磁性固体置于外磁场中，顺磁性固体会被磁化. 我们用 $\mathscr{M}$ 表示单位体积的磁矩，称为磁化强度，用 $\mathscr{H}$ 表示磁场强度. 磁化强度 $\mathscr{M}$、磁场强度 $\mathscr{H}$ 与温度 $T$ 的关系

$$f(\mathscr{M},\mathscr{H},T)=0$$

就是顺磁性固体的物态方程. 实验测得一些物质的磁物态方程为

$$\mathscr{M}=\frac{C}{T}\mathscr{H} \tag{1.3.15}$$

式(1.3.15)称为居里定律. 式中 $C$ 是一个常数，其数值因不同的物质而异，可以由实验测定.

如果样品是均匀磁化的，样品的总磁矩 $m$ 是磁化强度与体积 $V$ 的乘积，$m=\mathscr{M}V$.

最后，我们对本课程要用到的几个名词作一说明. 经验指出，均匀系统的热力学量可以分为两类：一类与系统的质量或物质的量成正比，名为广延量；一类与质量或物质的量无关，名为强度量. 例如，压强 $p$、温度 $T$、磁场强度 $\mathscr{H}$ 等是强度量；质量 $m$、物质的量 $n$、体积 $V$、总磁矩 $m$ 等是广延量. 广延量除以质量、物质的量或体积便成为强度量. 例如摩尔体积 $V_m=\frac{V}{n}$，密度 $\rho=\frac{m}{V}$，磁化强度 $\mathscr{M}=\frac{m}{V}$ 等都是强度量. 以后我们会看到，上述特性仅在系统所含粒子

数 $N\to\infty$、体积 $V\to\infty$ 而粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 为有限的极限情形才严格成立.这一极限情形称为热力学极限.对于通常的宏观物质系统($N\approx10^{23}$),上述特性是很好的近似.

## §1.4 功

在前面几节中,我们介绍了描述平衡态的状态参量,引进了状态函数温度,并介绍了几个热力学系统的物态方程.现在进而研究与热力学系统状态变化有关的问题.当系统的状态发生了变化,由一个状态转变到另一个状态,我们说系统经历了一个过程.在过程中系统与外界可能有能量的交换,作功就是系统与外界交换能量的一种方式.本节讨论功的计算.

在过程进行当中,系统的状态不断发生变化.设系统由某一平衡态开始变化,状态的变化必然使平衡受到破坏,需要经过一定的时间才能达到新的平衡态.在实际发生的过程中,往往在新的平衡态达到以前又继续了下一步的变化.这样在实际过程中系统往往经历了一系列的非平衡态.不过在热力学中我们经常研究所谓准静态过程,它是进行得非常缓慢的过程,系统在过程中经历的每一个状态都可以看作平衡态.显然,准静态过程也是一个理想的极限概念.以后会看到,这一概念在热力学理论中有着非常重要的特殊地位.

我们通过一个简单的例子说明可以将一个过程看作准静态过程的判据.设气体盛在带有活塞的圆筒中,如果迅速移动活塞使气体的体积增加 $\Delta V$,气体的平衡将被破坏.用 $\tau$ 表示气体重新恢复平衡所需的弛豫时间.不难想见,如果气体体积改变 $\Delta V$ 所经历的时间远大于弛豫时间 $\tau$,则在体积改变的过程中,气体便有足够的时间恢复平衡,这个过程就可以看作准静态过程.对于其它的过程,也可以得到相应的判据.

准静态过程有一个重要的性质,即如果没有摩擦阻力,外界在准静态过程中对系统的作用力,可以用描写系统平衡状态的参量表达出来.例如,当气体作无摩擦的准静态膨胀或压缩时,为了维持气体在平衡态,外界的压强必须等于气体的压强,因而是描述气体平衡态的一个参量.这里要注意,如果气体的压强在过程中发生变化,外界的压强也必须相应地改变才能在整个过程中始终维持系统与外界压强的平衡,以保持过程的准静态性质.在有摩擦阻力的情形下,虽然过程进行得非常缓慢,使系统经历的每一个状态都可以看作平衡状态,但外界的作用力不能用系统的参量表述.我们今后将不考虑这种复杂的情况.凡是提到准静态过程,都是指没有摩擦力的准静态过程.

现在讨论在准静态过程中外界对系统所作的功.如图 1.4 所示,流体(液体或气体)盛在带有活塞的容器内,活塞的面积为 $A$.前面已经说过,流体处在平衡状态时,外界的压强必须与流体的压强相等,我们用 $p$ 表示这个压强.当活塞在准静态过程中移动一个距离 $\mathrm{d}x$ 时,外界对流体所作的功是 $\mathrm{d}W = pA\mathrm{d}x$.但流体体积的变化为 $\mathrm{d}V = -A\mathrm{d}x$,故外界对系统所作的功可以表为

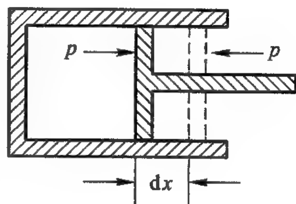


图 1.4

$$đW = -p\mathrm{d}V \tag{1.4.1}$$

由式(1.4.1)可知,当系统的体积收缩时,外界对系统所作的功为正值;当系统的体积膨胀时,外界对系统所作的功为负值,实际上是系统对外界作功.式(1.4.1)给出了当系统在准静态过程中体积发生无穷小的变化时,外界对系统所作的功.

如果系统在准静态过程中体积发生了有限的改变,例如由 $V_A$ 变到 $V_B$,则外界对系统所作的功等于式(1.4.1)的积分

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V \tag{1.4.2}$$

要计算上式的积分,需要知道在过程中系统的压强与体积的关系 $p=p(V)$.

积分(1.4.2)可以在 $p-V$ 图上表示出来,如图 1.5 所示.以横坐标表示体积 $V$,纵坐标表示压强 $p$.图中的一点确定一组 $(V,p)$ 值,相应于简单系统的一个平衡态.例如,初态 $(V_A,p_A)$ 和终态 $(V_B,p_B)$ 分别由 A、B 两点代表.因为在准静态过程中系统所经历的每一个状态都是平衡态,各相应于图上的一点,一个准静态过程就可以用图上的一条曲线代表.式(1.4.2)中的被积函数 $p=p(V)$ 就是准静态过程曲线的方程.外界在准静态过程中对系统所作的功就等于 $p-V$ 图中曲线 $p=p(V)$ 下方面积的负值.还可以看出,如果令过程反向进行,例如令系统从状态 B 出发,经曲线 $p=p(V)$ 上的各点到达状态 A,在这逆过程中外界对系统所作的功与正向进行时外界所作的功大小相等但符号相反.如果正向进行时外界对系统作正功,则逆向进行时外界对系统作负功(即系统对外界作功).

如果系统从初态 A 经不同的过程 Ⅰ 和 Ⅱ 到达终态 B,在过程中外界对系统所作的功将分别等于 $p-V$ 图中曲线 AⅠB 和 AⅡB 下方的面积的负值.这两者显然不相等,说明在过程中外界对系统所作的功与过程有关.

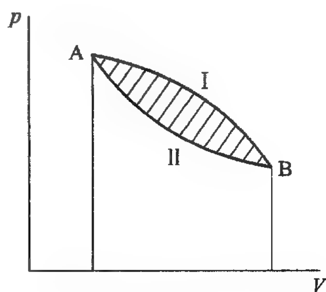



图　1.5

上面讨论了准静态过程的功.在非静态过程中,外界对系统所作的功仍等于作用力与位移的乘积.由于在非静态过程中系统所经历的非平衡态可能很复杂,式(1.4.1)和(1.4.2)一般不能应用.我们只讨论两个重要的特殊情况.一是等容过程.在等容过

程中尽管系统内部有剧烈的变化,但是系统的体积在整个过程中保持不变,因此外界对系统不作功,$W=0$.另一个是等压过程.在等压过程中外界的压强始终维持不变,当系统在恒定的外界压强下体积由 $V_A$ 变为 $V_B$ 时,外界所作的功是

$$W=-p(V_B-V_A)=-p\Delta V \tag{1.4.3}$$

应当说明,在等压过程中虽然系统内部可能发生剧烈的变化,其压强可能并不维持固定,甚至内部各部分的压强也可能并不相等,但是系统的初态和终态是平衡态,初态和终态的压强必定等于外界的压强,所以式(1.4.3)中的 $p$ 仍然是描述系统平衡态的参量.

下面我们再讨论其它几种功的表示式.

**(一) 液体表面薄膜**

设有液体表面薄膜张在线框上,线框的一边可以移动,其长度为 $l$,如图 1.6 所示.以 $\sigma$ 表示单位长度的表面张力,其单位为 $N\cdot m^{-1}$.表面张力有使液面收缩的趋势,当将可移动的边外移一个距离 $dx$ 时,外界克服表面张力所作的功为

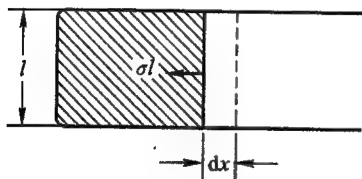



图 1.6




图 1.7

$$đW=2\sigma l dx$$

但是液膜面积的变化 $dA=2l dx$,所以

$$đW=\sigma dA \tag{1.4.4}$$

上式给出在准静态过程中液膜面积改变 $dA$ 时外界所作的功,其单位为焦耳(J).

**(二) 电介质**

两个平行板组成的电容器内充满电介质(图 1.7). 设两板的电势差为 $\mathscr{V}$. 当将电容器的电荷量增加 $dq$ 时,外界所作的功为

$$đ W = \mathscr{V} dq$$

我们用 $\rho$ 表示电容器的面电荷密度, $A$ 表示平行板的面积, $l$ 表示两极之间的距离, $\mathscr{E}$ 表电介质中的电场强度,则

$$dq = A d\rho, \mathscr{E} l = \mathscr{V}$$

代入,可将 $đ W$ 表为

$$đ W = \mathscr{E} l A d\rho = V \mathscr{E} d\rho$$

其中 $V = Al$ 是电介质的体积. 电磁学中的高斯定律给出

$$\rho = \mathscr{D}$$

其中 $\mathscr{D}$ 是电位移. 因此可得

$$đ W = V \mathscr{E} d\mathscr{D} \tag{1.4.5}$$

式(1.4.5)给出在准静态过程中电介质的电位移改变 $d\mathscr{D}$ 时外界所作的功. 由电磁学中熟知的关系

$$\mathscr{D} = \varepsilon_0 \mathscr{E} + \mathscr{P}$$

式中 $\varepsilon_0$ 是真空介电常量,其数值为 $8.854\,2 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$, $\mathscr{P}$ 是电极化强度,可将 $đ W$ 表为

$$đ W = V d\left(\frac{\varepsilon_0 \mathscr{E}^2}{2}\right) + V \mathscr{E} d\mathscr{P} \tag{1.4.6}$$

式(1.4.6)说明,外界所作的功可以分为两部分,第一部分是激发电场的功,第二部分是使介质极化的功. 在国际单位制中, $\mathscr{E}$ 的单位是伏特每米($V \cdot m^{-1}$), $\mathscr{P}$ 的单位是库仑每平方米($C \cdot m^{-2}$),功的单位是焦耳(J).

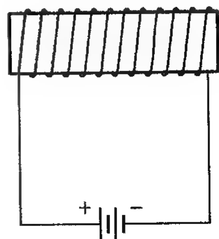


图　1.8

**(三) 磁介质**

长度为 $l$ 截面积为 $A$ 的磁介质上绕有 $N$ 匝线圈(假设线圈的电阻很小,可以忽略). 接上电源,如图 1.8 所示. 当改变电流

的大小以改变磁介质中的磁场时，线圈中将产生反向电动势，外界电源必须克服此反向电动势作功．在 $\mathrm{d}t$ 时间内，外界所作的功为

$$đW = \mathscr{V}\mathscr{I}\mathrm{d}t$$

式中 $\mathscr{V}$ 表反向电动势，$\mathscr{I}$ 表电流．设磁介质中的磁感应强度为 $\mathscr{B}$，则通过线圈中每一匝的磁通量为 $A\mathscr{B}$．电磁学中的法拉第定律给出

$$\mathscr{V} = N\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(A\mathscr{B})$$

根据安培定律，磁介质中的磁场强度 $\mathscr{H}$ 满足

$$\mathscr{H}l = N\mathscr{I}$$

所以

$$đW = \left(NA\frac{\mathrm{d}\mathscr{B}}{\mathrm{d}t}\right)\left(\frac{l}{N}\mathscr{H}\right)\mathrm{d}t = Al\mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{B}$$

即

$$đW = V\mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{B} \tag{1.4.7}$$

式(1.4.7)给出在准静态过程中磁介质的磁感应强度改变 $\mathrm{d}\mathscr{B}$ 时外界所作的功．由电磁学中熟知的关系

$$\mathscr{B} = \mu_0(\mathscr{H} + \mathscr{M})$$

式中 $\mu_0$ 是真空磁导率，其数值为 $4\pi\times10^{-7}\mathrm{H\cdot m^{-1}}$，可将 $đW$ 表为

$$đW = V\mathrm{d}\left(\frac{\mu_0\mathscr{H}^2}{2}\right) + \mu_0 V\mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{M} \tag{1.4.8}$$

式(1.4.8)说明，外界所作的功可以分为两部分，第一部分是激发磁场的功，第二部分是使介质磁化所作的功．在国际单位制中，$\mathscr{H}$ 和 $\mathscr{M}$ 的单位都是安培每米($\mathrm{A\cdot m^{-1}}$)，功的单位是焦耳(J)．

综上所述可以知道，在准静态过程中外界对系统所作的功可以写成

$$đW = \sum_i Y_i\mathrm{d}y_i \tag{1.4.9}$$

的形式，其中 $y_i$ 称为外参量，$Y_i$ 是与 $y_i$ 相应的广义力．这就是说，如果一个热力学系统具有 $n$ 个独立的外参量 $y_1, y_2, \cdots, y_n$，在准静态过程中，当外参量发生 $\mathrm{d}y_1, \mathrm{d}y_2, \cdots, \mathrm{d}y_n$ 的改变时，外界所作

的功等于外参量的变化与相应广义力的乘积之和.

## §1.5　热力学第一定律

上节讨论了功的表达式.作功是系统和外界在过程中传递能量的一种方式.上节的讨论说明,当系统和外界通过作功的方式传递能量时,系统的外参量必然发生变化.除了作功的方式之外,系统与外界还可以通过传递热量的方式交换能量.例如,当系统和另一物体(外界)相接触时,如果两者温度不相等,中间又没有绝热壁隔开,彼此将发生热量交换.在发生热量交换时,系统的外参量并不改变,能量是通过在接触面上分子的碰撞和热辐射而传递的.以后将会看到,作功和传热两种传递能量的方式有重要的差异.本节讨论在过程中能量传递和转化的规律,并给出热量的科学定义.

首先考虑在绝热过程中能量的传递和转化,绝热过程就是在系统和外界之间没有热量交换的过程.但是在对热量给出科学的定义以前,从逻辑上说在绝热过程的定义中不应当使用热量的概念.根据§1.2 关于热平衡和绝热壁的讨论,我们对绝热过程给出如下的定义:

一个过程,其中系统状态的变化完全是由于机械作用或电磁作用的结果,而没有受到其它影响,称为绝热过程.

这里举两个例子加以说明.图 1.9 和图 1.10 是两个示意图.在图 1.9 所示的实验中,重物下降带动叶片在水中搅动而使水温升高.如果把水和叶片看作系统,其温度的升高(状态的改变)完全是重物下降作功的结果,所经历的过程就是绝热过程.在图 1.10 所示的实验中,电流通过电阻器使水温升高.如果把水和电阻器看作系统,其温度的升高完全是电源作功的结果,所经历的也是一个绝热过程.

上述两个实验是焦耳的两个著名的实验.焦耳还做了一些其它的实验.从 1840 年开始,在长达 20 多年的时间内,焦耳反复进

行了大量的工作.结果发现,用各种不同的绝热过程使物体升高一定的温度,所需的功在实验误差范围内是相等的.这就是说,系统经绝热过程(包括非静态的绝热过程)从初态变到终态,在过程中外界对系统所作的功仅取决于系统的初态和终态而与过程无关.这个事实表明,可以用绝热过程中外界对系统所作的功 $W_S$ 定义一个态函数 $U$ 在终态 B 和初态 A 之差

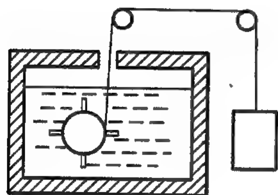


图 1.9

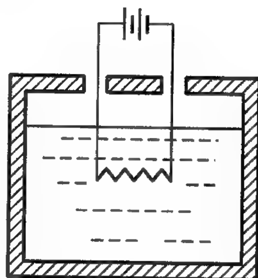


图 1.10

$$U_B - U_A = W_S \tag{1.5.1}$$

态函数 $U$ 称作内能[①].式(1.5.1)的意义是,外界在过程中对系统所作的功可转化为系统的内能.注意式(1.5.1)只给出两态内能之差,内能函数中还可以有一个任意的相加常数,它的数值可以视方便而选择.内能的单位与功相同,也是焦耳(J).

如果系统所经历的过程不是绝热过程,则在过程中外界对系统所作的功 $W$ 自然不等于过程前后其内能的变化 $U_B - U_A$,二者之差就是系统在过程中以热量的形式从外界吸收的热量:

① 根据热力学第二定律,从一个初态 A 不可能通过绝热过程到达系统的所有状态,但如果 B 是由 A 不可绝热到达的状态,则由状态 B 必可通过绝热过程到达状态 A.以 $W'_S$ 表示由 B 到 A 的绝热过程中外界对系统所作的功,状态 B 与状态 A 的内能函数之差可以定义为

$$U_B - U_A = -W'_S$$

$$Q = U_B - U_A - W \tag{1.5.2}$$

上式就是热量的定义.热量的单位也是J(焦耳).

可以把式(1.5.2)写成下述形式:

$$U_B - U_A = W + Q \tag{1.5.3}$$

式(1.5.3)是热力学第一定律的数学表达式.它的意义是,系统在终态B和初态A的内能之差 $U_B - U_A$ 等于在过程中外界对系统所作的功与系统从外界吸收的热量之和.这就是说,在过程中通过作功和传热两种方式所传递的能量,都转化为系统的内能.

应当强调,内能是状态函数.当系统的初态A和终态B给定后,内能之差就有确定值,与系统由A到B所经历的过程无关;而功和热量则是在过程中传递的能量,都与过程有关.设系统由初态A经历两个不同的过程Ⅰ、Ⅱ到达状态B,在过程Ⅰ中传递的功和热量分别是 $W_{\mathrm{I}}$ 和 $Q_{\mathrm{I}}$,在过程Ⅱ中传递的功和热量分别是 $W_{\mathrm{II}}$ 和 $Q_{\mathrm{II}}$,一般来说,$W_{\mathrm{I}} \neq W_{\mathrm{II}}$,$Q_{\mathrm{I}} \neq Q_{\mathrm{II}}$,但 $W_{\mathrm{I}} + Q_{\mathrm{I}} = W_{\mathrm{II}} + Q_{\mathrm{II}}$.

上面说的是有限的过程.如果系统经历一个无穷小的过程,内能的变化为 $dU$,外界所作的功为 $đW$,系统从外界吸收的热量为 $đQ$,则有

$$dU = đQ + đW \tag{1.5.4}$$

在有限的过程中 $Q$ 和 $W$ 不是态函数,相应地在无穷小的过程中 $đQ$ 和 $đW$ 也只是微分式而不是完整微分.所以我们在 $đW$ 和 $đQ$ 的符号d上都加一横,以示区别.

还要注意,在式(1.5.3)和(1.5.4)中,初态和终态是平衡态,但过程所经历的中间状态并不需要都是平衡态,亦即式(1.5.3)和(1.5.4)对非静态过程也是适用的.

以上内能函数的引入和热量的定义,是喀喇氏在1909年首先提出来的.在此以前,热力学第一定律的数学表达式都采取式(1.5.3)的形式,其中功和热量同时独立地引进.喀喇氏指出,在引

进内能时不需要热量这一概念，只要通过绝热过程就可把内能完全确定，这样就可完全摆脱热质说的影响而把热力学建立在最基本的实验基础之上.喀喇氏同时指出，既然由绝热过程引进内能时还没有引进热量这一概念，那么从逻辑上说在绝热过程的定义中就不应当包含热量的概念.因此，他就给绝热过程下了一个如前所述的定义.

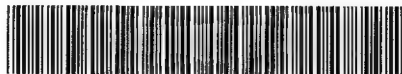
从微观的角度来看，内能是系统中分子无规运动的能量总和的统计平均值.无规运动的能量包括分子的动能、分子间相互作用的势能以及分子内部运动的能量；视问题的性质，可以包括或不包括分子在外场中的势能，以后我们会看到具体的实例.

在通常的宏观物质系统中，分子间的相互作用力是短程力，力程约 $10^{-10}$m.对于这样的系统，如果将它划分为若干个小部分，例如每部分的线度为 $10^{-4}$m，每个小部分将仍然是含有大量微观粒子的宏观系统，由于各小部分只通过界面区域的分子发生相互作用，各部分之间的相互作用能量将远小于其自身的能量.在热力学极限下二者之比趋于零，因此在热力学极限下内能是一个广延量.对于通常的宏观系统（$N\approx10^{23}$），把内能看作广延量是很好的近似.

根据内能的广延性质，如果整个系统没有达到平衡，但可分为若干个处于局域平衡的小部分，则整个系统的内能是各部分内能之和：

$$U=U_1+U_2+\cdots \tag{1.5.5}$$

热力学第一定律就是能量守恒定律.自从焦耳以无可辩驳的精确的实验结果证明机械能、电能、内能之间的转化满足守恒关系之后，人们就公认能量守恒定律是自然界的一个普遍规律，适用于一切形式的能量.能量守恒定律的表述是：自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在传递与转化中能量的数量不变.



在历史上,人们曾经幻想过制造一种机器,这种机器不需要外界供给能量而可以不断地对外作功,这种机器被称为第一类永动机.根据能量守恒定律,作功必须由能量转化而来,不可能无中生有地创造能量,所以这种机器是不可能实现的.热力学第一定律因此还有另外一种表述:第一类永动机是不可能造成的.

## §1.6 热容量和焓

上节已经说过,热量是在过程中传递的一种能量,是与过程有关的.一个系统在某一过程中温度升高 1 K 所吸收的热量,称作系统在该过程的热容量.以 $\Delta Q$ 表示系统在某一过程中温度升高 $\Delta T$ 所吸收的热量,则系统在该过程的热容量 $C$ 为

$$C=\lim_{\Delta T\to 0}\frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{1.6.1}$$

热容量的单位是焦耳每开尔文($J\cdot K^{-1}$).显然系统在某一过程的热容量不仅取决于物质的固有属性,而且与系统的质量成正比,是一个广延量.我们用 $C_m$ 表示 1 mol 物质的热容量,称为摩尔热容量.摩尔热容量除与过程有关外,只与物质的固有属性有关,是一个强度量.系统的热容量 $C$ 与摩尔热容量 $C_m$ 的关系为

$$C=nC_m \tag{1.6.2}$$

其中 $n$ 是系统的物质的量.单位质量的物质在某一过程的热容量称为物质在该过程的比热容.

在实际问题中,经常用到系统在等容过程和等压过程的热容量,分别以 $C_V$ 和 $C_p$ 表示.在等容过程中系统的体积不变,外界对系统不作功,$W=0$.代入式(1.5.3),得 $Q=\Delta U$.所以

$$C_V=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.6.3}$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 表示在体积不变的条件下内能随温度的变化率.对于一般

的简单系统，$U$ 是 $T$、$V$ 的函数，因而 $C_V$ 也是 $T$、$V$ 的函数.

在等压过程中，外界对系统所作的功为 $W=-p\Delta V$，代入式(1.5.3)得，$Q=\Delta U+p\Delta V$. 所以

$$\begin{aligned}C_p&=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U+p\Delta V}{\Delta T}\right)_p\\&=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}\tag{1.6.4}$$

现在引进一个状态函数 $H$，名为焓：

$$H=U+pV\tag{1.6.5}$$

在等压过程中焓的变化为

$$\Delta H=\Delta U+p\Delta V$$

这正是在等压过程中系统从外界吸收的热量. 在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增加值. 这是态函数焓的重要特性.

利用态函数焓可以将式(1.6.4)表为

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\tag{1.6.6}$$

这是定压热容量的一个表达式. 它将定压热容量与态函数焓联系起来了. 对于一般的简单系统，定压热容量是 $T$、$p$ 的函数.

§1.5 节引进了态函数内能，现在又引进了态函数焓. 作为状态函数，内能和焓应可表为状态参量的函数. 对于一般的简单系统，将在第二章中讨论其状态函数的表达式. 下一节首先研究理想气体的内能和焓.

## §1.7 理想气体的内能

焦耳在 1845 年用自由膨胀实验研究气体的内能. 图 1.11 是实验装置的示意图. 气体被压缩在容器的一半，容器的另一半为真空，两半相连处有一活门隔开，整个容器浸没在水中. 打开活门让

气体从容器的一半拥出而充满整个容器,然后测量过程前后水温的变化.焦耳得到的实验结果是水温不变.

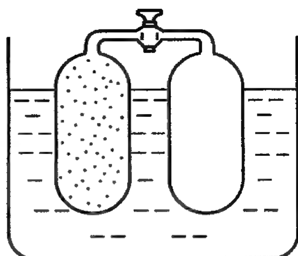


图　1.11

现在我们对这个实验结果进行分析.将整个气体看作所研究的系统.由于气体是向真空膨胀的,膨胀时不受外界阻力,所以气体不对外作功,$W=0$.水温没有变化说明气体与水(外界)没有热量交换,$Q=0$.由式(1.5.3)得 $\Delta U=0$,说明气体的内能在过程前后不变.如果选 $T$、$V$ 为状态参量,内能函数为 $U=U(T,V)$.这三个变量之间既然存在这一函数关系,其偏导数即有下述关系:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=-1$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{1.7.1}$$

式中 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 称为焦耳系数,它描述在内能不变的过程中温度随体积的变化率.焦耳的实验结果给出 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$.由式(1.7.1)得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0 \tag{1.7.2}$$

式(1.7.2)说明,气体的内能只是温度的函数,与体积无关.这个结果称为焦耳定律.

由于水的热容量比气体的热容量大得多,水温的变化不容易测出来,所以焦耳实验的结果不够可靠.1852 年焦耳和汤姆孙二人用另外的方法(节流过程)发现实际气体的内能不仅是温度的函数而且还是体积的函数.关于节流过程我们将在第二章讲述.

不过焦耳定律在气体压强趋于零的极限情形下是正确的.在

热力学中,焦耳定律是独立于玻意耳定律和阿氏定律的一个实验规律.在§1.3中说过,我们把严格遵从这三个定律的气体称为理想气体.从微观的角度来看,气体的内能是气体中分子无规运动能量总和的统计平均值.在没有外场的情形下分子无规运动的能量包括分子的动能、分子之间相互作用的势能以及分子内部运动的能量.分子的动能和内部运动能量的统计平均值都与体积无关,分子间的相互作用能量与分子的平均距离有关,因而与体积有关.对于理想气体,气体足够稀薄,分子间的平均距离足够大,相互作用能量可以忽略,内能就与体积无关.在统计物理学部分,我们将详细讨论这个问题.

因此,对于理想气体,式(1.6.3)的偏导数可以写为导数,即

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{1.7.3}$$

将上式积分,就可以求得理想气体内能函数的积分表达式

$$U = \int C_V \mathrm{d}T + U_0 \tag{1.7.4}$$

根据焓的定义(1.6.5)和理想气体的物态方程(1.3.7),可得理想气体的焓为

$$H = U + pV = U + nRT \tag{1.7.5}$$

说明理想气体的焓也只是温度的函数.因此,对于理想气体,式(1.6.6)的偏导数也可写成导数,即

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} \tag{1.7.6}$$

将上式积分,就可以求得理想气体焓的积分表达式

$$H = \int C_p \mathrm{d}T + H_0 \tag{1.7.7}$$

由(1.7.3)、(1.7.6)和(1.7.5)三式可得

$$C_p - C_V = nR \tag{1.7.8}$$

上式给出理想气体的定压热容量与定容热量之差.引入 $\gamma$ 表示定压热容量与定容热容量的比值:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \tag{1.7.9}$$

可以将 $C_p$ 和 $C_V$ 用 $R$ 和 $\gamma$ 表示出来：

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \ C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \tag{1.7.10}$$

一般来说，理想气体的定压热容量和定容热容量是温度的函数，因而 $\gamma$ 也是温度的函数. 如果在所讨论的问题中温度变化范围不大，可以把理想气体的热容量和 $\gamma$ 看成常数. 这时式(1.7.4)和(1.7.7)可以简化为

$$U = C_V T + U_0 \tag{1.7.11}$$

$$H = C_p T + H_0 \tag{1.7.12}$$

## §1.8 理想气体的绝热过程

作为热力学第一定律的应用，本节讨论理想气体在准静态绝热过程中的行为.

热力学第一定律的数学表达式是

$$dU = đW + đQ \tag{1.5.4}$$

在绝热过程中，气体与外界没有热量交换，$đQ = 0$. 在准静态过程中，外界对气体所作的功为 $đW = -p\mathrm{d}V$. 对于理想气体，由焦耳定律知内能的全微分可以表为 $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$. 把这些表达式代入式(1.5.4)，即得

$$C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0 \tag{1.8.1}$$

将理想气体的物态方程 $pV = nRT$ 全式进行微分，得

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = nR\mathrm{d}T$$

利用式(1.7.10)可以把上式写成

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = C_V(\gamma - 1)\mathrm{d}T \tag{1.8.2}$$

将(1.8.1)与(1.8.2)二式联立，消去 $C_V \mathrm{d}T$，得

$$V\mathrm{d}p + \gamma p\mathrm{d}V = 0$$

或

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0 \tag{1.8.3}$$

式(1.8.3)给出理想气体在准静态绝热过程中体积的改变 $\mathrm{d}V$ 与压强的改变 $\mathrm{d}p$ 之间的关系,是理想气体准静态绝热过程的微分方程.

在一般问题中,理想气体的温度在过程中变化不大,可以把 $\gamma$ 看作常数.这时可将式(1.8.3)积分,得

$$pV^{\gamma}=常量 \tag{1.8.4}$$

式(1.8.4)说明,理想气体在准静态绝热过程中所经历的各个状态,其压强与体积的 $\gamma$ 次方的乘积是恒定不变的.常量的数值可以由例如气体在初态的压强和体积确定.将式(1.8.4)在 $p-V$ 图上画出,可以得到一条曲线,称为理想气体的绝热线.由于 $\gamma=\frac{C_p}{C_V}>1$,故与等温线相比,绝热线的斜率更陡些,如图 1.12 所示.

将式(1.8.4)与理想气体的物态方程联立,可以求得在准静态绝热过程中理想气体的体积与温度及压强与温度的关系:

$$TV^{\gamma-1}=恒量 \tag{1.8.5}$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=恒量 \tag{1.8.6}$$

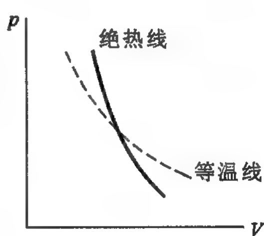



图 1.12

某一气体的 $\gamma$ 值可以通过测量在该气体中的声速确定.声速的公式(牛顿的公式)是

$$a=\sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}} \tag{1.8.7}$$

其中 $p$ 是压强,$\rho$ 是介质的密度.在声波传播时压缩与膨胀过程的振幅很小而运动很快,可以认为是绝热过程,这是拉普拉斯首先指出的.考虑到这一点,式(1.8.7)中的$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}$应为绝热条件下的偏导

数，记为$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$. 因此得

$$a^2=\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S=-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S \tag{1.8.8}$$

其中 $v=\frac{1}{\rho}$是介质的比体积(单位质量的体积). 由式(1.8.3)得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S=-\gamma\frac{p}{v}$$

因此

$$a^2=\gamma pv=\gamma\frac{p}{\rho} \tag{1.8.9}$$

这就是由声速确定 $\gamma$ 的公式.

例如，0 ℃下空气的声速为 331 m/s，空气的摩尔质量 $m^+=28.96\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，由式(1.8.9)得

$$\gamma=a^2\frac{m^+}{RT}=(331\ \mathrm{m/s})^2\frac{28.96\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{8.31\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot 273\ K}}=1.40$$

## §1.9　理想气体的卡诺循环

本节根据热力学第一定律和理想气体的性质，讨论以理想气体为工作物质的热机效率问题. 热机的作用是通过工作物质所进行的过程，不断地把其所吸收的热量转化为机械功. 由于要不断地进行工作，工作物质所进行的过程必须能够周而复始地继续下去. 当工作物质从某一初态出发，经历一系列过程，又回到原来的状态，我们就说工作物质进行了一个循环过程. 工作物质在一个循环中把一定的热量转化为机械功，循环周而复始地进行，热机就不断地工作. 各种热机的工作物质所进行的循环是多种多样的. 我们在这里只讨论一种最简单而在理论上又最重要的循环过程——卡诺循环过程. 卡诺循环过程由两个等温过程和两个绝热过程组成. 我们首先讨论理想气体在准静态等温过程和绝热过程中的能量转化

情况.

设有 1 mol 的理想气体,进行准静态的等温过程.为了保证气体在过程中温度不变,可以令气体在过程中与一个热源保持热接触.热源是热容量非常大的物体,在吸收或放出有限的热量时,其温度可以认为不会发生变化.在等温过程中,理想气体的压强与体积的乘积是一个常量:

$$pV = RT$$

当气体在这过程中体积由 $V_A$ 变到 $V_B$ 时,外界所作的功是

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V = -RT\int_{V_A}^{V_B}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -RT\ln\frac{V_B}{V_A} \tag{1.9.1}$$

根据焦耳定律,在等温过程中理想气体的内能不变,$\Delta U = 0$.由热力学第一定律可知,气体在过程中从热源吸收的热量 $Q$ 为

$$Q = -W = RT\ln\frac{V_B}{V_A} \tag{1.9.2}$$

(1.9.1)和(1.9.2)二式表明,在等温膨胀过程中,理想气体从热源吸收热量,这热量全部转化为气体对外所作的功;在等温压缩过程中,外界对气体作功,这功通过气体转化为热量传递给热源.

根据式(1.8.4),在准静态绝热过程中理想气体的压强和体积满足以下关系:

$$pV^{\gamma} = C(\text{恒量})$$

当理想气体在该过程中体积由 $V_A$ 变到 $V_B$ 时,外界所作的功是

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V = -C\int_{V_A}^{V_B}\frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}} = \frac{C}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}}\right)$$

但 $p_A V_A^{\gamma} = p_B V_B^{\gamma} = C$,所以上式可以化为

$$W = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = C_V(T_B - T_A) \tag{1.9.3}$$

式(1.9.3)右方正是理想气体在终态 B 和初态 A 的内能之差.这个结果是显然的.因为在绝热过程中气体与外界没有热量交换,由

第一定律(1.5.3)即得 $W=\Delta U$.式(1.9.3)表明,在绝热压缩过程中,外界对气体作功,这功全部转化为气体的内能而使气体的温度升高.在绝热膨胀过程中,外界对气体所作的功为负值,实际上是气体对外界作功,这功是由气体在过程中所减少的内能转化而来的.气体的内能既然减少,其温度就下降.

现在讨论理想气体的卡诺循环.考虑 1 mol 理想气体,进行下列四个准静态过程(图 1.13):

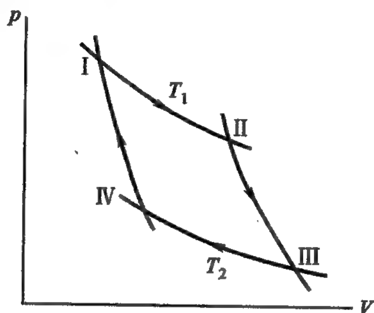



图 1.13

**(一) 等温膨胀过程**

气体与温度为 $T_1$ 的高温热源保持热接触,从状态Ⅰ($p_1$, $V_1$, $T_1$)等温膨胀而达状态Ⅱ($p_2$, $V_2$, $T_1$).在这过程中气体吸收的热量 $Q_1$ 为

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{1.9.4}$$

**(二) 绝热膨胀过程**

气体由状态Ⅱ($p_2$, $V_2$, $T_1$)绝热膨胀而达状态Ⅲ($p_3$, $V_3$, $T_2$).在这过程中气体吸收的热量为零.

**(三) 等温压缩过程**

气体与温度为 $T_2$ 的低温热源保持热接触,由状态Ⅲ($p_3$,

$V_3, T_2$)等温压缩而达状态Ⅳ($p_4, V_4, T_2$). 在这过程中气体放出的热量 $Q_2$ 为

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{1.9.5}$$

**(四) 绝热压缩过程**

气体由状态Ⅳ($p_4, V_4, T_2$)绝热压缩而回到状态Ⅰ($p_1, V_1, T_1$). 在这过程中气体吸收的热量为零.

整个循环过程完成后,气体回到原来状态,内能作为状态函数其变化为零. 由热力学第一定律可知,在整个循环中气体对外所作的净功 $W$ 应等于气体在循环中所吸收的净热量 $Q_1 - Q_2$:

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{1.9.6}$$

式(1.9.6)可以化简,因为过程(二)和过程(四)是准静态绝热过程,故有

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

从这两个方程消去 $T_1$ 和 $T_2$,得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

因此

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{1.9.7}$$

在整个循环中,气体从高温热源吸取了热量 $Q_1$,对外作功 $W$,故热功转化的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{R(T_1 - T_2)\ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.9.8}$$

这效率恒小于 1. 原因是气体只把它从高温热源所吸取的热量的

一部分转化为机械功,其余的热量在低温热源放出去了.式(1.9.8)给出的热功转化效率的大小只取决于两个热源的温度.

如果令整个循环反向进行,依次经Ⅰ Ⅳ Ⅲ Ⅱ而回到状态Ⅰ,则由准静态过程逆过程的性质可知,在逆循环中外界对系统作功 $W=R(T_1-T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$,气体在低温热源 $T_2$ 吸热 $Q_2=RT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$,在高温热源 $T_1$ 放热 $Q_1=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$.这个逆循环是理想致冷机的工作循环,其作用是把热量从低温物体送到高温物体去.可以看出,在逆卡诺循环中,气体在把它从低温热源所吸取的热量送到高温热源的同时,把外界对它所作的功也转化为热量送到高温热源去了.如果从低温热源吸取一定的热量 $Q_2$,所需外界的功愈小,致冷机的性能就愈好.所以我们可以定义致冷机的工作系数 $\eta'$ 为从低温热源吸取的热量 $Q_2$ 除以外界所作的功 $W$:

$$\eta'=\frac{Q_2}{W} \tag{1.9.9}$$

根据前面的讨论,理想气体在逆卡诺循环中的工作系数等于

$$\eta'=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

这工作系数也只取决于两个温度.

## §1.10　热力学第二定律

热力学第一定律指出各种形式的能量在相互转化的过程中必须满足能量守恒定律,对过程进行的方向并没有给出任何限制.但是在实际发生的过程中如果涉及热量或内能与其它形式能量(例如机械能、电磁能等)的转化,则所有过程都是具有方向性的.更普遍地说,凡是牵涉热现象的实际过程都具有方向性.热力学第二定律要解决的就是与热现象有关的实际过程的方向问题.它是独立

于热力学第一定律的另一个基本规律.

在§1.9中我们根据热力学第一定律和理想气体的性质研究了以理想气体为工作物质的卡诺循环.我们看到,在卡诺循环中理想气体只把它从高温热源所吸取的热量的一部分转化为机械功,其余部分仍以热量的形式传递给低温热源.在逆卡诺循环中,理想气体在把它从低温热源吸取的热量传递到高温热源的同时,把外界对它所作的功也转化为热量而传递到高温热源去了.上述结论实际上是带有普遍性的,与工作物质是否为理想气体无关.早在1842年,在热力学第一定律被发现之前,卡诺总结了热机的工作过程,就发现热机必须工作于两个热源之间.工作物质从高温热源吸取热量,在低温热源放出热量,这样才能获得机械功.卡诺并提出了关于热机效率的一个著名的定理——卡诺定理.但是卡诺对热机工作过程的认识是不正确的.他认为热机是通过把热量从高温热源传到低温热源而作功的,工作物质从高温热源吸取的热量与在低温热源放出的热量相等,犹如水力机作功是通过水从高处流向低处,在高处和低处流过的水量相同一样.在热力学第一定律被发现之后,克劳修斯(1850年)和开尔文(1851年)分别审查了卡诺的工作,指出要证明卡诺定理需要有一个新的原理,从而发现了热力学第二定律.他们提出的热力学第二定律的表述分别如下:

克氏表述:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化.

开氏表述:不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化.

我们对这两个表述作一些说明.

首先,两个表述都强调了"不引起其它变化"的前提条件.在存在其它变化的情形下,从单一热源吸取热量并将之全部转化为机械功或者将热量从低温物体传送到高温物体都是可以实现的.理想气体的等温膨胀就是从单一热源吸热而将之全部转化为机械功的例子,这过程的其它变化是理想气体的体积膨胀了.理想气体的

逆卡诺循环就是把热量从低温物体送到高温物体的例子,这过程的其它变化是把外界所作的功同时转化为热量而送到高温物体去.这些并不违反热力学第二定律.

其次,在两个表述所说的"不可能",不仅是指在不引起其它变化的条件下,直接从单一热源吸热而将之完全变成有用的功,或者直接将热量从低温物体送到高温物体是不可能的;而且是指不论用任何曲折复杂的方法,在全部过程终了时,其最终的唯一效果是从单一热源吸热而将之完全变成有用的功,或将热量从低温物体传送到高温物体是不可能的.

热力学第二定律的开氏说法也可表述为:第二类永动机是不可能造成的.

所谓第二类永动机是指能够从单一热源吸热,使之完全变成有用的功而不产生其它影响的机器.这种永动机不是热力学第一定律所否定的永动机,它并不违背热力学第一定律,所作的功是由热量转化而来.这种机器可以利用大气或海洋作为单一热源,从那里不断吸取热量而作功,而这种热量实际上是用之不尽的,因而称为第二类永动机.热力学第二定律指出,企图通过这种方式利用自然界的内能是不可能的.

热力学第二定律的两个表述是等效的.我们先证明,如果克氏表述不成立,则开氏表述也不能成立.考虑一个卡诺循环,工作物质从温度为 $T_1$ 的高温热源吸取热量 $Q_1$,在温度为 $T_2$ 的低温热源放出热量 $Q_2$,对外作功 $W = Q_1 - Q_2$. 如果克氏表述不成立,可以将热量 $Q_2$ 从温度为 $T_2$ 的低温热源送到温度为 $T_1$ 的高温热源而不引起其它变化,则全部过程的最终效果是从温度为 $T_1$ 的热源吸取 $Q_1 - Q_2$ 的热量,将之完全变成有用的功(图 1.14),这样开氏表述也就不能成立.

反之,我们再证明,如果开氏表述不成立,则克氏表述也不能成立.如果开氏表述不成立,一个热机能够从温度为 $T_1$ 的热源吸

取热量 $Q_1$ 使之全部转化为有用的功 $W=Q_1$. 就可以利用这个功来带动一个逆卡诺循环,整个过程的最终效果是将热量 $Q_2$ 从温度为 $T_2$ 的低温热源传到温度为 $T_1$ 的高温热源而未引起其它变化(图 1.15).这样克氏表述也就不能成立.

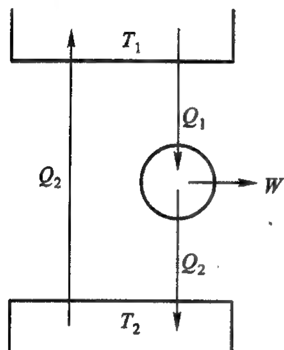



图 1.14

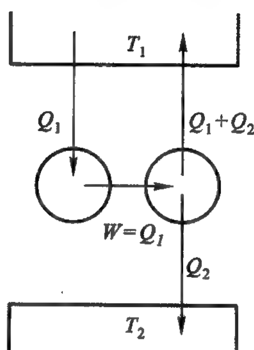



图 1.15

热力学第二定律和热力学第一定律一样,是实践经验的总结,它的正确性是由它的一切推论都为实践所证实而得到肯定的.

现在我们进一步分析热力学第二定律的含义.经验表明,在不引起其它变化的条件下,功是可以完全转化为热的(或者说,机械能可以完全转化为内能),摩擦生热就是自然界中常见的一个自发过程.经验还表明,当温度不同的两个物体相互接触时,热量将自动从高温物体传到低温物体去,热传导也是自然界常见的自发过程.热力学第二定律的开氏表述和克氏表述直接指出,第一,摩擦生热和热传导的逆过程不可能发生,这就说明摩擦生热和热传导过程具有方向性;第二,这两个过程一经发生,就在自然界留下它的后果,无论用怎样曲折复杂的方法,都不可能将它留下的后果完全消除,使一切恢复原状.

如果一个过程发生后,不论用任何曲折复杂的方法都不可能

把它留下的后果完全消除而使一切恢复原状,这过程称为不可逆过程.反之,如果一个过程发生后,它所产生的影响可以完全消除而令一切恢复原状,这过程称为可逆过程.

无摩擦的准静态过程是可逆过程.只要令过程直接反向进行,当系统回到初始状态时,外界也就同时恢复原状.值得注意,在准静态过程中系统经历的每一个状态都是平衡态,如果没有外界条件的改变或外界施加的影响,过程就不可能进行下去,所以这样的过程必然是受迫过程,不可能自发发生.实际上当然既不可能让过程进行得无限缓慢使系统经历的每一状态都是平衡态,也不可能完全免除摩擦阻力,所以这种过程只是一种理想的极限过程,只可能接近而不可能完全达到.我们以后将会看到,可逆过程在热力学中占有重要的特殊地位.

自然界中与热现象有关的实际过程都是不可逆过程.除了摩擦生热与热传导过程以外,例如趋向平衡的过程,气体的自由膨胀过程,扩散过程,各种爆炸过程等等都是不可逆过程.这些过程都具有方向性,而且过程一经发生,所留下的后果就不可能完全消除.

怎样理解一个不可逆过程产生的后果不可能完全消除而使一切恢复原状呢?一个不可逆过程发生后,如果我们企图用某种方式消除它所产生的后果,实际上只能将它所产生的后果转换为另一个不可逆过程的后果而存在.例如,设热量 $Q_2$ 从温度为 $T_1$ 的高温热源传送到温度为 $T_2$ 的低温热源.为了消除这个不可逆过程产生的变化,可以通过一个致冷机将热量 $Q_2$ 从 $T_2$ 送回热源 $T_1$.但此时外界必须作功,这功也转化为热量而送到热源 $T_1$ 去了.这样热传导过程产生的后果只是转换为摩擦生热过程产生的后果.又如,理想气体经绝热自由膨胀过程体积由 $V$ 膨胀为 $2V$.为了消除这个过程的后果,可以通过等温压缩过程将气体的体积由 $2V$ 压缩为 $V$.但这时外界也必须作功,这功转化为热量被热源吸收了.这样,绝热自由膨胀过程产生的后果也只是转换为摩擦生

热过程产生的后果.

从上面的讨论可以看出,自然界的不可逆过程是相互关联的.我们可以通过某种方法把两个不可逆过程联系起来,由一个过程的不可逆性推断出另一个过程的不可逆性.前面克氏表述和开氏表述等效的证明就是不可逆过程相互推断的一个例子.因此热力学第二定律可以采取这样的形式,即挑选一个不可逆过程,指明它所产生的后果不论用什么方法也不可能完全消除而不引起其它变化.根据这个过程的不可逆性就可以推断其它过程的不可逆性.由此可知,热力学第二定律可以有各种不同的说法.但不论具体的说法如何,热力学第二定律的实质在于指出一切与热现象有关的实际过程都有其自发进行的方向,是不可逆的.

从上面的讨论还可以看出,既然不可逆过程发生后,用任何方法都不可能使系统由终态回到初态而不引起其它变化,一个过程是否可逆实际上是由初态和终态的相互关系所决定的.为了判断一个过程是否可逆以及不可逆过程自发进行的方向,只要研究初态和终态的相互关系就够了.从这里可以看出,有可能通过数学分析找到一个态函数,由这个态函数在初态和终态的数值来判断过程的性质和方向.这个态函数就是将在§1.14引入的熵.在§1.16我们将利用熵函数给出热力学第二定律的数学表述.

## §1.11 卡诺定理

本节根据热力学第二定律证明卡诺定理.

卡诺定理:所有工作于两个一定温度之间的热机,以可逆机的效率为最高.

设有两个热机A和B(图1.16).它们的工作物质在各自的循环中,分别从高温热源吸取热量 $Q_1$ 和 $Q'_1$,在低温热源放出热量 $Q_2$ 和 $Q'_2$,对外作功 $W$ 和 $W'$.它们的效率分别为

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1},\ \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$$

假设 A 为可逆机，我们要证明 $\eta_A \geqslant \eta_B$.

为方便起见，假设 $Q_1 = Q'_1$. 我们用反证法. 如果定理不成立，即如果 $\eta_A < \eta_B$，则由 $Q_1 = Q'_1$ 可知 $W' > W$. A 既然是可逆机，而 $W'$ 又比 $W$ 大，就可以利用 B 所作的功的一部分(这部分等于 $W$)推动 A 反向运行. A 将接受外界的功，从低温热源吸取热量 $Q_2$，在高温热源放出热量 $Q_1$. 在两个热机的联合循环终了时，两个热机的工作物质都恢复原状，高温热源也没有变化，但却对外界作功 $W' - W$. 这功显然是由低温热源放出的热量转化而来的. 因为根据热力学第一定律有

$$W = Q_1 - Q_2$$

和

$$W' = Q'_1 - Q'_2$$

而 $Q_1 = Q'_1$，两式相减得

$$W' - W = Q_2 - Q'_2$$

这样，两个热机的联合循环终了时，所产生的唯一变化就是从单一热源(低温热源)吸取热量而完全变成有用的功了. 这是与热力学第二定律的开氏表述相违背的. 因此不能有 $\eta_A < \eta_B$，而必须有 $\eta_A \geqslant \eta_B$.

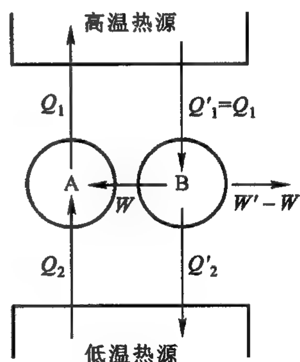


图　1.16

从卡诺定理可以得到以下的推论：所有工作于两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等.

设有两个可逆机 A 和 B 工作于两个一定的温度之间，它们的效率分别为 $\eta_A$ 和 $\eta_B$，则根据卡诺定理，因为 A 是可逆的，必有 $\eta_A \geqslant \eta_B$；但 B 也是可逆的，又必有 $\eta_B \geqslant \eta_A$. 因此得到 $\eta_A = \eta_B$.

# §1.12 热力学温标

根据卡诺定理的推论,工作于两个一定温度之间的可逆热机,其效率相等.因此,可逆卡诺热机的效率只可能与两个热源的温度有关,而与工作物质的性质无关.以 $Q_1$ 表示可逆卡诺热机从高温热源吸取的热量,$Q_2$ 表示在低温热源放出的热量,则热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{1.12.1}$$

既然效率只与两个热源的温度有关,比值 $Q_2/Q_1$ 就只取决于这两个温度.我们令

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \tag{1.12.2}$$

其中 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 是用某种温标计量的高温热源和低温热源的温度.采用不同的温标,$\theta_1$ 和 $\theta_2$ 的数值可能不同,但 $F(\theta_1, \theta_2)$的函数关系也将不同,以保证 $F(\theta_1, \theta_2)$的数值一定.

设有另一可逆卡诺热机,工作于温度为 $\theta_3$ 和 $\theta_1$ 的两个热源之间.从热源 $\theta_3$ 吸取热量 $Q_3$,在热源 $\theta_1$ 放出热量 $Q_1$.将式(1.12.2)应用于这个热机,即有

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \tag{1.12.3}$$

如果把这两个可逆卡诺热机联合起来工作,由于第二个热机在热源 $\theta_1$ 放出的热量被第一个热机吸收了,总的效果相当于一个单一的可逆热机工作于热源 $\theta_3$ 和热源 $\theta_2$ 之间,从热源 $\theta_3$ 吸取热量 $Q_3$,在热源 $\theta_2$ 放出热量 $Q_2$.将式(10.12.2)应用于这个联合热机,应有

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \tag{1.12.4}$$

将式(1.12.3)与式(1.12.4)相除,得

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{F(\theta_3,\theta_2)}{F(\theta_3,\theta_1)}$$

与式(1.12.2)比较,有

$$F(\theta_1,\theta_2)=\frac{F(\theta_3,\theta_2)}{F(\theta_3,\theta_1)} \tag{1.12.5}$$

由于 $\theta_3$ 是任意的一个温度,它既不出现于式(1.12.5)的左方,就必然在其右方的分子和分母间相互消去.这就是说,函数 $F(\theta_1,\theta_2)$必可表为下述形式:

$$\frac{Q_2}{Q_1}=F(\theta_1,\theta_2)=\frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \tag{1.12.6}$$

$f$ 的具体函数形式与温标的选择有关.我们现在选择一种温标,以 $T^*$ 表示用这种温标计量的温度,使 $f(T^*)\propto T^*$,则式(1.12.6)化为

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2^*}{T_1^*} \tag{1.12.7}$$

在式(1.12.7)中,两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的.由于比值$\frac{Q_2}{Q_1}$与工作物质的特性无关,所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性,而是一种绝对温标,称为热力学温标.该温标是开尔文引进的,所以也称为开尔文温标.由热力学温标计量的温度用 K(开)表示.

式(1.12.7)只确定了两个温度的比值.为了完全确定温标,还需要加一个条件.1954 年国际计量大会(CGPM)决定选用水的三相点的温度为 273.16 K.加上这个条件,热力学温标就完全确定了.

根据热力学温标可以建立绝对零度的概念.由式(1.12.7)可知,当可逆热机工作于两个一定的温度之间时,低温热源的温度愈

低,传给它的热量就愈少.绝对零度是一个极限温度,当低温热源的温度趋于这个极限温度时,传给低温热源的热量趋于零.

现在我们证明热力学温标和理想气体温标是一致的.根据式(1.9.8),对于以理想气体为工作物质的可逆卡诺热机,有

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1} \tag{1.12.8}$$

其中 $T_1$ 和 $T_2$ 是用理想气体温标计量的温度.式(1.12.8)与式(1.12.7)相同,而且理想气体温标和热力学温标都规定水的三相点的温度为 273.16.由此可知,这两个温标是一致的,我们今后将用同一个符号 $T$ 表示它们.①

应用热力学温标,可逆卡诺热机的效率可以表为

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1} \tag{1.12.9}$$

## §1.13 克劳修斯等式和不等式

根据卡诺定理,工作于两个一定温度之间的任何一个热机的效率不能大于工作于这两个温度之间的可逆热机的效率.因此,由式(1.12.9)可得

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}\leqslant 1-\frac{T_2}{T_1} \tag{1.13.1}$$

其中等号适用于可逆热机.对于不可逆热机,上式应取不等号.其证明如下.如果不可逆机与可逆机的效率相等,则可用不可逆机推动可逆机逆向运行,使两个热机经循环后在高温和低温热源交换的热量相互抵消,两个热机的工作物质也都恢复原状,外界也没有变化.这样,不可逆机的工作物质在其不可逆过程中产生的后果就

---

① 在导出式(1.9.8)时曾经假设理想气体的热容量是常量.热力学温标与理想气体温标的一致性并不依赖于这个假设.参看习题 1.17.

被可逆机的逆过程消除了,这是不可能的.所以一个不可逆热机的效率一定小于工作于同样两个温度之间的可逆热机的效率.因为式(1.13.1)中的 $Q_1$ 和 $Q_2$ 都是正的,所以有

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0 \tag{1.13.2}$$

注意式(1.13.2)中的 $Q_1$ 是从热源 $T_1$ 吸取的热量,$Q_2$ 是在热源 $T_2$ 放出的热量.如果把 $Q_2$ 也定义为从热源 $T_2$ 吸取的热量,就可以把式(1.13.2)写成更加对称的形式:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0 \tag{1.13.3}$$

式(1.13.3)称为克劳修斯等式和不等式.

可以将克劳修斯等式和不等式推广到有 $n$ 个热源的情形.设一个系统在循环过程中与温度为 $T_1,T_2,\cdots,T_n$ 的 $n$ 个热源接触,从这 $n$ 个热源分别吸取 $Q_1,Q_2,\cdots,Q_n$ 的热量,可以证明

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\leqslant 0 \tag{1.13.4}$$

为了证明式(1.13.4),假设另外有一个温度为 $T_0$ 的热源,并设有 $n$ 个可逆卡诺热机,其中第 $i$ 个可逆卡诺热机工作于 $T_0$ 与 $T_i$ 之间,从热源 $T_0$ 吸取热量 $Q_{0i}$,在热源 $T_i$ 放出热量 $Q_i$.根据式(1.12.7),有

$$Q_{0i}=\frac{T_0}{T_i}Q_i,\ i=1,2,\cdots,n$$

对 $i$ 求和,得

$$Q_0=\sum_{i=1}^{n}Q_{0i}=T_0\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i} \tag{1.13.5}$$

$Q_0$ 是这 $n$ 个可逆卡诺热机从温度为 $T_0$ 的热源所吸取的总热量.把这 $n$ 个可逆卡诺热机与系统原来进行的循环过程配合之后,$n$ 个热源在原来的循环过程中传给系统的热量都从卡诺热机收回了,系统与卡诺热机都恢复原状,只有热源 $T_0$ 放出了热量 $Q_0$.如

果 $Q_0$ 是正的，则全部过程终了时，从单一热源 $T_0$ 吸取的热量 $Q_0$ 就全部转化为机械功. 这是与热力学第二定律的开氏表述相违背的. 因此必有 $Q_0 \leqslant 0$. 由于 $T_0 > 0$，所以得到式(1.13.4).

假如系统原来的循环过程是可逆的，则可令它反向运行，在逆过程中系统从热源 $T_i$ 吸取的热量为 $-Q_i$，根据式(1.13.4)，应有

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{-Q_i}{T_i} \leqslant 0$$

即

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \geqslant 0 \tag{1.13.6}$$

式(1.13.4)和式(1.13.6)要同时满足，必有

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \tag{1.13.7}$$

假如原来系统经历的循环过程是不可逆的，式(1.13.4)中的等号应该取消. 因为假如取等号，则式(1.13.5)中的 $Q_0 = 0$. 这样一来，原来的不可逆过程所产生的后果就可以通过 $n$ 个可逆卡诺热机消除了，这是不可能的.

对于一个更普遍的循环过程，应把式(1.13.4)中的求和号改为积分号而有

$$\oint \frac{đQ}{T} \leqslant 0 \tag{1.13.8}$$

积分号上的圆圈表示沿某个循环过程求积分. $đQ$ 是系统从温度为 $T$ 的热源吸取的热量. 同样，式(1.13.8)中的等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程.

## §1.14　熵和热力学基本方程

根据上节的讨论，对于可逆过程，有

$$\oint \frac{đQ}{T} = 0 \tag{1.14.1}$$

式中$đQ$为系统从温度为$T$的热源所吸取的热量，积分沿整个可逆循环过程进行．注意在可逆过程中系统的温度和与之交换热量的热源的温度必须相等．如果在过程中系统的温度发生变化，应有多个热源与系统交换热量以保证这一点．这就是说，式(1.14.1)中的$T$也就是系统的温度．

设想系统从初态A经可逆过程R到达终态B以后，又经另一可逆过程R′回到初态A，构成一个循环过程，如图1.17所示．根据式(1.14.1)，有

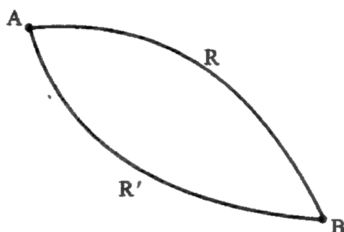



图 1.17

$$\int_A^B \frac{đQ_R}{T} + \int_B^A \frac{đQ_R{}'}{T} = 0$$

因此

$$\int_A^B \frac{đQ_R}{T} = -\int_B^A \frac{đQ_R{}'}{T} = \int_A^B \frac{đQ_R{}'}{T} \qquad (1.14.2)$$

式(1.14.2)说明，由初态A经两个不同的可逆过程R、R′到达终态B，积分$\int_A^B \frac{đQ}{T}$的值相等．注意R和R′是由A态到B态的两个任意的可逆过程．式(1.14.2)表明，在初态A和终态B给定后，积分$\int_A^B \frac{đQ}{T}$与可逆过程的路径无关．克劳修斯根据这个性质引进一个态函数熵．它的定义是

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T} \tag{1.14.3}$$

其中A和B是系统的两个平衡态,积分沿由A态到B态的任意可逆过程进行.注意式(1.14.3)只给出了两态的熵差,熵函数中可以有一个任意的相加常数.由于系统在一个过程中吸收的热量与系统的质量成正比,由式(1.14.3)定义的熵函数是一个广延量.熵的单位是焦耳每开尔文($J\cdot K^{-1}$).

应当强调指出,仅对于可逆过程,积分$\int_A^B \frac{đQ}{T}$的值才与路径无关.因此在熵的定义(1.14.3)中,积分是沿由A态到B态的可逆过程进行的.如果系统由某一平衡态A经过一个不可逆过程到达另一平衡态B,B和A两态的熵差仍应根据式(1.14.3)沿由A态到B态的一个可逆过程的积分来定义.从理论上说,这样的可逆过程总是存在的.以简单系统为例,设系统的初态为$(T_A, V_A)$,终态为$(T_B, V_B)$.我们可以令系统经可逆等容过程由$(T_A, V_A)$变到$(T_B, V_A)$,再经可逆等温过程由$(T_B, V_A)$变到$(T_B, V_B)$.当然,这个可逆过程与原来的不可逆过程所引起的系统状态变化虽然相同,但外界的变化是不同的.不可逆过程前后熵变的计算可以参看§1.18中的例子.

对式(1.14.3)取微分,得

$$dS = \frac{đQ}{T} \tag{1.14.4}$$

式(1.14.4)给出在无穷小的可逆过程中,系统的熵变$dS$与其温度$T$及其在过程中吸取的热量$đQ$的关系.注意$S$是状态函数,$dS$是完整微分.式(1.14.4)表明,虽然$đQ$不是完整微分而只是与过程有关的微分式,但用$\frac{1}{T}$乘$đQ$后,便得到完整微分.这就是说,$\frac{1}{T}$是$đQ$的积分因子.我们知道,数学上可以证明,如果微分式只有两个独立变量,积分因子总是存在的,但有三个或三个以上的

独立变量时，则不一定存在积分因子（参阅附录 A）．我们强调指出，$đ Q$ 存在积分因子不是一个数学结论而是根据热力学第二定律得到的物理结论．它指明，积分因子是$\frac{1}{T}$，而且不限于仅有两个状态参量的系统（参阅（1.14.7）式）．

根据热力学第一定律，$dU = đ Q + đ W$．在可逆过程中如果只有体积变化功，有$đ W = -p dV$．根据热力学第二定律，在可逆过程中有 $dS = \frac{đ Q}{T}$．所以得

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \tag{1.14.5}$$

或

$$dU = T dS - p dV \tag{1.14.6}$$

式（1.14.6）综合了第一定律和第二定律的结果，是热力学的基本微分方程．必须强调，式（1.14.6）虽然是根据可逆过程的结果得到的，我们应当把式（1.14.6）理解为在相邻的两个平衡态，其状态变量 $U$、$S$、$V$ 的增量之间的关系．这是由于两个平衡态之间一定可以用可逆过程联结（两态的熵差是通过联结两态的可逆过程来定义的），而且式（1.14.6）只涉及状态变量，只要两态给定，状态变量的增量就有确定值，与联结两态的过程无关．我们以后将逐步认识到热力学基本方程在热力学中的重要性．值得注意，热力学基本方程是通过可逆过程的结果得到的，由此可知可逆过程在热力学中占有重要的特殊地位．

普遍说来，在可逆过程中外界对系统所作的功是

$$đ W = \sum_i Y_i dy_i$$

因此热力学基本方程的一般形式为

$$dU = T dS + \sum_i Y_i dy_i \tag{1.14.7}$$

最后，对于处在非平衡态的系统，可以根据熵的广延性质将整个系统的熵定义为处在局域平衡的各部分的熵之和：

$$S = S_1 + S_2 + \cdots \tag{1.14.8}$$

## §1.15 理想气体的熵

上节引进了状态函数熵．我们将在第二章中讨论简单系统熵函数的一般表达式．本节先讨论理想气体的熵函数．

对于 1 mol 理想气体，$\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$，$pV_{\mathrm{m}} = RT$，代入式(1.14.5)，得

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} = \frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T + R\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}} \tag{1.15.1}$$

积分得

$$S_{\mathrm{m}} = \int_{T_0}^{T}\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T + R\ln\frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m0}}} + S'_{\mathrm{m0}} \tag{1.15.2}$$

其中 $S'_{\mathrm{m0}}$ 是 1 mol 理想气体在参考态($T_0$，$V_{\mathrm{m0}}$)的熵．

如果温度变化范围不大，$C_{V,\mathrm{m}}$ 可以看作常数，上式可以表为

$$S_{\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}\ln T_0 + R\ln V_{\mathrm{m}} + (S'_{\mathrm{m0}} - C_{V,\mathrm{m}}\ln T_0 - R\ln V_{\mathrm{m0}})$$

令 $S_{\mathrm{m0}} = S'_{\mathrm{m0}} - C_{V,\mathrm{m}}\ln T_0 - R\ln V_{\mathrm{m0}}$，即有

$$S_{\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}\ln T + R\ln V_{\mathrm{m}} + S_{\mathrm{m0}} \text{①} \tag{1.15.3}$$

根据熵的广延性质，$n$ mol 理想气体的熵应等于式(1.15.3)所给出的熵的 $n$ 倍．考虑到 $V = nV_{\mathrm{m}}$，可以将 $n$ mol 理想气体的熵表为

$$S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln T + nR\ln V + S_0 \tag{1.15.4}$$

其中

$$S_0 = n(S_{\mathrm{m0}} - R\ln n) \tag{1.15.5}$$

如果在所考虑的问题中，系统的物质的量 $n$ 不变，$S_0$ 可以看作常

① 式中的 $T$ 和 $V_{\mathrm{m}}$ 是用一定单位计量的温度和体积的数值，由于 $S_{\mathrm{m0}}$ 中的 $T_0$ 和 $V_{\mathrm{m0}}$ 也用同样的单位，$S_{\mathrm{m}}$ 的数值不因所用计量单位而异．类似的情形以后不再说明．

数.如果 $n$ 不同,则必须计及式(1.15.5)所给出的 $S_0$ 与 $n$ 的关系.我们在§4.6中将看到这一点.

将 $pV_m = RT$ 取对数微分得

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T}$$

代入式(1.15.1)消去$\frac{dV_m}{V_m}$并考虑到 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$,可得

$$dS_m = \frac{C_{p,m}}{T}dT - R\frac{dp}{p}$$

积分得

$$S_m = \int_{T_0}^{T} \frac{C_{p,m}}{T}dT - R\ln\frac{p}{p_0} + S'_{m0} \qquad (1.15.6)$$

其中 $S'_{m0}$表示在参考态$(T_0, p_0)$的熵.

在 $C_{p,m}$可以看作常数时,有

$$S_m = C_{p,m}\ln T - R\ln p + S_{m0} \qquad (1.15.7)$$

其中 $S_{m0} = S'_{m0} - C_{p,m}\ln T_0 + R\ln p_0$.

对于 $n$ mol 的理想气体,熵可表为

$$S = nC_{p,m}\ln T - nR\ln p + S_0 \qquad (1.15.8)$$

其中 $S_0 = nS_{m0}$.应该注意,(1.15.3)和(1.15.7)二式中的 $S_{m0}$,以及(1.15.4)和(1.15.8)二式中的 $S_0$ 是不等的.

在求得一个系统的熵函数的表达式以后,只要将初态和终态的状态变量代入相减,便可求得在一个过程(不论可逆与否)前后的熵变.

〔例〕　一理想气体,初态温度为 $T$,体积为 $V_A$,经准静态等温过程体积膨胀为 $V_B$.求过程前后气体的熵变.

〔解〕　气体在初态$(T, V_A)$的熵为

$$S_A = C_V\ln T + nR\ln V_A + S_0$$

在终态$(T, V_B)$的熵为

$$S_B = C_V \ln T + nR\ln V_B + S_0$$

过程前后的熵变为

$$S_B - S_A = nR\ln \frac{V_B}{V_A} \tag{1.15.9}$$

由于$\frac{V_B}{V_A}>1$,故有 $S_B - S_A>0$.

## §1.16 热力学第二定律的数学表述

§1.14 根据克氏等式引入了状态函数熵.现在根据克氏等式和不等式(1.13.8)给出热力学第二定律的数学表述.

设系统经一过程由初态 A 变到终态 B(图 1.18),现在令系统经过一个设想的可逆过程由状态 B 回到状态 A,在§1.14 中已经提及,该可逆过程从理论上说总是存在的.这个设想的过程与系统原来经历的过程合起来构成一个循环过程.根据式(1.13.8),有

$$\oint \frac{đ Q}{T} \leqslant 0 \tag{1.16.1}$$

或

$$\int_A^B \frac{đ Q}{T} + \int_B^A \frac{đ Q_r}{T} \leqslant 0$$

其中$đ Q_r$ 代表系统在所设想的可逆过程中吸取的热量.由熵的定义知

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đ Q_r}{T}$$

故有

$$S_B - S_A \geqslant \int_A^B \frac{đ Q}{T} \tag{1.16.2}$$

式中 $T$ 是热源的温度,积分沿系统原来经历的过程进行.

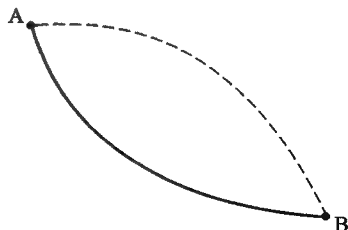


图 1.18

对于无穷小的过程，则有

$$dS \geqslant \frac{đ Q}{T} \tag{1.16.3}$$

将热力学第一定律 $dU = đ Q + đ W$ 代入式(1.16.3)，可得

$$dU \leqslant T dS + đ W \tag{1.16.4}$$

式(1.16.4)中等号适用于可逆过程. 这时热源的温度 $T$ 等于系统的温度，如果只有体积变化功 $đ W = -p dV$，结果就是(1.14.6)式. 式(1.16.4)中的不等号适用于不可逆过程. 这时 $T$ 是热源的温度，$đ W$ 一般不能写成 $-p dV$ 的形式.

(1.16.2)和(1.16.3)二式给出热力学第二定律对过程的限制，违反上述不等式的过程是不可能实现的. 这是热力学第二定律的数学表述. 我们将根据式(1.16.2)和(1.16.3)讨论在各种约束条件下系统的可能变化.

首先讨论在绝热条件下的系统. 绝热系统在过程中与外界没有热量交换，由式(1.16.2)得

$$S_B - S_A \geqslant 0 \tag{1.16.5}$$

式(1.16.5)指出，经绝热过程后，系统的熵永不减少. 根据 §1.13 的讨论，式(1.16.5)的等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程. 因此系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆绝热过程后熵增加，在绝热条件下熵减少的过程是不可能实现的. 这个结论称为熵增加原理.

上面只讨论了系统的初态和终态是平衡态的情形. 在初态和终态不是平衡态的情形下，如果可以把系统分成许多小部分，使每一小部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统，且每一部分的初态和终态都可以看作局域的平衡状态，则整个系统在初态和终态的熵可以定义为各部分熵之和(见 §1.14). 非平衡态的熵这样定义之后，我们可将热力学第二定律的数学表述(1.16.2)推广到初态和终态不是平衡态的情形，并且证明熵增加原理仍然正确，即经不可逆绝热过程后，系统的熵增加.

将系统分为 $n$ 个小部分($k=1,2,\cdots,n$).每一部分的初态和终态都处在局域平衡.当系统由初态 A 经一个过程变到终态 B 后,我们令每一部分分别经可逆过程由终态 $B_k$ 回到初态 $A_k$.由克劳修斯不等式,得

$$\int_A^B \frac{đ Q}{T} + \sum_{k=1}^{n} \int_{B_k}^{A_k} \frac{đ Q_r}{T} < 0$$

但

$$\int_{A_k}^{B_k} \frac{đ Q_r}{T} = S_{B_k} - S_{A_k} \quad (k=1,2,\cdots,n)$$

故有

$$\sum_{k=1}^{n} S_{B_k} - \sum_{k=1}^{n} S_{A_k} > \int_A^B \frac{đ Q}{T}$$

或

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{đ Q}{T} \tag{1.16.6}$$

式(1.16.6)是对式(1.16.2)的推广.如果原来由初态 A 变到终态 B 的过程是绝热的,即有

$$S_B - S_A > 0 \tag{1.16.7}$$

这就在初态和终态是非平衡态的情形下证明了熵增加原理.

熵增加原理的一个重要应用是对孤立系中所发生的过程进行分析.孤立系统与其它物体没有物质和能量交换,其中所发生的过程必然是绝热过程.由此可知,孤立系的熵永不减少.孤立系中所发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行的.

从统计物理学的观点看,熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度.熵增加原理的统计意义是,孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行的.这个问题我们将在统计物理学部分详细讲述.

克劳修斯(1865 年)曾将熵增加原理应用于整个宇宙而得到宇宙最终将达到热寂状态的结论.他认为,整个宇宙是一个孤立

系.根据熵增加原理,宇宙的熵永不减少.宇宙中发生的任何不可逆过程都使宇宙的熵增加,将来总有一天,宇宙的熵达到极大值,于是整个宇宙就达到平衡状态,即所谓宇宙"热寂"状态.

热寂论提出后受到许多人的反对和批判.当时对热寂论的批判,其观点对后世影响较大的有两家.玻耳兹曼提出,热力学第二定律和熵增加原理都是统计性质的规律.熵为极大的状态只是一种最概然的状态.系统中不可避免地会发生或大或小的涨落.因此虽然宇宙整个来说处在热寂状态,由于宇宙之大,宇宙中一个小部分(例如太阳系)可以处在远离平衡的涨落状态之中,而且某一部分的涨落消失了,其它部分也会发生类似的涨落.恩格斯根据运动守恒定律认为,各种运动形态相互转化的可能性是永不消灭的.因此,他有这样的信念:"放射到太空中去的热一定有可能通过某种途径(指明这一途径,将是以后自然科学的课题)转变为另一种运动形式,在这种运动形式中,它能够重新集结和活动起来."

对于能否把整个宇宙看作前述的孤立系统,许多人是持怀疑态度的.自从 60 年代后期发现均匀的 3 K 宇宙背景辐射以来,大爆炸宇宙理论逐渐被人们所接受[①].根据这种观点,宇宙早期温度极高、密度极大,它的物质成分也是简单的,主要包含极高温度的辐射和某些种类的粒子.宇宙在膨胀.随着宇宙的膨胀,它的密度减少、温度下降.3 K 背景辐射是宇宙早期的遗迹.与热寂论的预言不同,大爆炸宇宙论认为,宇宙的演化方向是从物质分布为均匀的状态演化到非均匀、有结构的状态,从温度为均匀的状态演化到非均匀状态.宇宙膨胀是引力理论的一个结果.在宇宙范围,引力是主导的.引力系统的热力学与无引力的热力学会导致十分不同的结论.例如,由自身物质引力维系的系统(宇宙间的天体大多是这样的系统)放出能量时,其温度升高,具有负的热容量.由具有正热容和负热容系统构成的体系实际上不存在热力学意义上的平衡

---

① 赵凯华,《定性与半定量物理学》,高等教育出版社,1991,§4.4.

态.又如,原来密度均匀的物质由于涨落可产生密度差,在引力占主导的条件下,高密度区域会吸引更多的物质而使密度变得更高,更多的物质会逃离低密度区而使密度变得更低.各种星体可能是通过这种非均匀化过程聚集而成的.经典热力学的结论是不考虑引力,在静态空间下证明的,不适用于引力占主导地位的膨胀宇宙.

## §1.17　熵增加原理的简单应用

在本节中我们通过几个例子说明不可逆过程前后熵变的计算和熵增加原理的应用.

〔例一〕　热量 $Q$ 从高温热源 $T_1$ 传到低温热源 $T_2$,求熵变.

〔解〕　总的熵变等于两个热源的熵变之和.热量 $Q$ 从热源 $T_1$ 传到热源 $T_2$ 是一个不可逆过程.设想一个可逆过程,它引起两个热源的变化与原来的不可逆过程所引起的变化相同.根据熵函数的定义,我们通过所设想的可逆过程求在原来的不可逆过程前后两个热源的熵变.

设想高温热源 $T_1$ 将热量 $Q$ 传给另一个温度为 $T_1$ 的热源.在温度相同的物体之间传递热量,过程是可逆的.由熵函数的定义知高温热源的熵变为

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

设想低温热源 $T_2$ 从另一温度为 $T_2$ 的热源吸取了热量 $Q$.这个过程也是可逆的.由熵函数的定义得到低温热源的熵变为

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

在所设想的可逆过程前后,两个热源的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{1.17.1}$$

由于在原来的直接传热过程与所设想的可逆过程前后，两个热源的变化是相同的(外界的变化显然不同)，式(1.17.1)所给出的也就是在原来直接传热过程中两个热源的熵变．在原来的直接传热过程中，两个热源与外界是绝热的，熵增加原理要求 $\Delta S \geqslant 0$．由 $T_1 > T_2$ 知 $Q \geqslant 0$．$Q < 0$ 即热量从低温热源传到高温热源而不引起其它变化是不可能实现的．这就是热力学第二定律的克氏表述．

〔例二〕 将质量相同而温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$ 的两杯水在等压下绝热地混合，求熵变．

〔解〕 两杯水等压绝热混合后，终态温度为$\dfrac{T_1+T_2}{2}$．以 $T, p$ 为状态参量，两杯水的初态分别为 $(T_1, p)$ 和 $(T_2, p)$；终态为 $\left(\dfrac{T_1+T_2}{2}, p\right)$．根据热力学基本方程，

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

由于 $dS$ 是完整微分，我们可以沿联结初态和终态的任意积分路径进行积分来求两态的熵差．既然两杯水在初态和终态的压强相同，在积分中令压强保持不变是方便的．在压强不变时 $dH = dU + p dV$，故

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

积分后得两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_1} \qquad (1.17.2)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

总的熵变等于两杯水的熵变之和：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} \qquad (1.17.3)$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时，$(T_1 - T_2)^2 > 0$. 由此易证 $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2$. 因此式(1.17.3)的 $\Delta S > 0$，说明两杯水等压绝热混合是一个不可逆过程.

式(1.17.2)的积分也可以这样来理解. 设想有一系列彼此温差为无穷小的热源，其温度分布于 $T_1$ 到 $\frac{T_1 + T_2}{2}$ 和 $T_2$ 到 $\frac{T_1 + T_2}{2}$ 之间. 令两杯水分别与这些热源接触以交换热量，使水温分别由 $T_1$ 和 $T_2$ 变至 $\frac{T_1 + T_2}{2}$. 在这一设想的过程中，热量是在温度相同的物体之间进行交换的，可以认为是可逆过程. 这样式(1.17.2)的积分可以理解为通过这一设想的可逆过程来求两杯水在混合前后的熵变.

〔例三〕 理想气体初态温度为 $T$，体积为 $V_A$，经绝热自由膨胀过程体积膨胀为 $V_B$，求气体的熵变.

〔解〕 根据理想气体熵函数的表示式(1.15.4)，将初态和终态的状态参量代入，可得气体初态的熵为

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

终态的熵为

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

故过程前后气体的熵变为

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{1.17.4}$$

由于 $\frac{V_B}{V_A} > 1$，故 $S_B - S_A > 0$. 这说明理想气体的绝热自由膨胀过程是一个不可逆过程. 应当注意，式(1.17.4)与式(1.15.9)完全相同. 这是由于在两个过程前后气体状态的变化完全相同，而熵是状态函数的缘故. 但是在这两个过程中外界的变化是不同的. 气体经绝热自由膨胀过程后熵增加说明过程是不可逆的. 准静态等温膨

胀过程不是绝热的,不能因为过程前后气体的熵增加而得出准静态等温过程是不可逆过程的错误结论.仅对于绝热过程,可以用熵函数在初态和终态的变化对过程的性质和方向进行判断.

## §1.18 自由能和吉布斯函数

§1.16 给出了热力学第二定律的数学表述,并指出对于绝热系统可以用熵函数判断系统中可能发生的变化.如果我们把参与变化的所有物体都包括在系统之内,原则上自然可以对各种问题作出回答.不过在实际应用上,对于某些经常遇到的物理条件,用其它热力学函数进行判断更为方便.

在实际问题中往往遇到约束在等温条件下的系统.设系统由初态 A 经等温过程到达终态 B.由式(1.16.2)或式(1.16.6)可知,两态的熵差满足

$$S_B - S_A \geqslant \frac{Q}{T} \tag{1.18.1}$$

式中等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程.

根据热力学第一定律,$U_B - U_A = Q + W$.代入式(1.18.1)得

$$S_B - S_A \geqslant \frac{U_B - U_A - W}{T} \tag{1.18.2}$$

为了将上式简化,我们引进一个新的态函数

$$F = U - TS \tag{1.18.3}$$

称为自由能.这样,式(1.18.2)即可表为

$$F_A - F_B \geqslant -W \tag{1.18.4}$$

式(1.18.4)表明,在等温过程中,系统对外界所作的功 $-W$ 不大于其自由能的减少.换句话说,系统自由能的减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功.这个结论称为最大功定理.

我们知道,在绝热过程中系统将其所减少的内能转化为对外所作的功.式(1.18.4)指出,在可逆等温过程中,系统将其所减少

的自由能转化为对外所作的功. 根据自由能的定义可知, $U = F + TS$, 因此可以认为自由能是内能的一部分, 这一部分在可逆等温过程中转化为功. 这是把 $F$ 称作自由能的原因. 有时也把 $TS$ 叫做束缚能. 这些名词并没有严格的意义. 由于 $F$ 是一个常用的函数, 需要有一个名词, 可以把它叫做自由能.

假如只有体积变化功, 则当系统的体积不变时, $W = 0$. 在这情形下式(1.18.4)成为

$$\Delta F \leqslant 0 \tag{1.18.5}$$

这就是说, 在等温等容过程中, 系统的自由能永不增加. 在等温等容条件下, 系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行.

这里需要作两点说明. 第一, 如果所研究的系统是只有两个状态参量的简单系统, 则当 $T, V$ 确定后, 系统将处在确定的平衡态, 不再发生变化. 我们在这里实际上是讨论更为复杂的系统. 例如复相系或多元系. 这些系统在 $T, V$ 确定后, 其状态仍然可能发生变化. 其次, 上面的讨论要考虑非平衡态的自由能. 根据§1.5和§1.14给出的非平衡态的内能和熵的定义, 容易将自由能的定义式(1.18.3)推广到具有一定温度的非平衡态.

在实际问题中也往往遇到约束在等温等压条件下的系统. 上面给出在等温过程中

$$S_B - S_A \geqslant \frac{U_B - U_A - W}{T} \tag{1.18.2}$$

在等压过程中外界对系统所作的体积变化功是 $-p(V_B - V_A)$. 如果除体积变化功外, 还有其它形式的功 $W_1$, 则在过程中外界对系统所作的总功为

$$W = -p(V_B - V_A) + W_1$$

代入式(1.18.2), 得

$$S_B - S_A \geqslant \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T} \tag{1.18.6}$$

定义状态函数

$$G = U - TS + pV \tag{1.18.7}$$

称为吉布斯函数. 可以将式(1.18.6)表为

$$G_A - G_B \geqslant -W_1 \tag{1.18.8}$$

式(1.18.8)说明,在等温等压过程中,除体积变化功外,系统对外所作的功不大于吉布斯函数的减少. 换句话说,吉布斯函数的减少是在等温等压过程中,除体积变化功外从系统所能获得的最大功.

假如没有其它形式的功,$W_1 = 0$,式(1.18.8)化为

$$G_B - G_A \leqslant 0 \tag{1.18.9}$$

这就是说,经等温等压过程后,吉布斯函数永不增加. 在等温等压条件下,系统中发生的不可逆过程,总是朝着吉布斯函数减少的方向进行.

与前相似,如果所研究的系统是有两个状态参量的简单系统,则当 $T, p$ 给定后,系统将处在确定的平衡状态,不再发生变化. 实际上这里是讨论更为复杂的系统,例如复相系或多元系. 这些系统在 $T, p$ 给定后,其状态仍然可以发生变化. 其次,根据非平衡态内能和熵的定义,容易将吉布斯函数的定义式(1.18.7)推广到具有一定温度和压强的非平衡态.

## 习　题

1.1　试求理想气体的体胀系数 $\alpha$,压强系数 $\beta$ 和等温压缩系数 $\kappa_T$.

$\left(答: \alpha = \beta = \dfrac{1}{T}, \kappa_T = \dfrac{1}{p}\right)$

1.2　证明任何一种具有两个独立参量 $T, p$ 的物质,其物态方程可由实验测得的体胀系数 $\alpha$ 及等温压缩系数 $\kappa_T$,根据下述积分求得:

$$\ln V = \int (\alpha \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p)$$

如果 $\alpha = \dfrac{1}{T}, \kappa_T = \dfrac{1}{p}$,试求物态方程.

1.3　在 0 ℃ 和 $1 p_n$ 下,测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为

$\alpha = 4.85\times10^{-5}\text{K}^{-1}$和 $\kappa_T = 7.8\times10^{-7}p_n^{-1}$. $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 可近似看作常量. 今使铜块加热至 10 ℃. 问:

(a) 压强要增加多少 $p_n$ 才能使铜块的体积维持不变? (b) 若压强增加 $100p_n$, 铜块的体积改变多少?

〔答: (a) $622p_n$, (b) 体积增加 $4.07\times10^{-4}$.〕

1.4　描述金属丝的几何参量是长度 $L$, 力学参量是张力 $\mathcal{T}$, 物态方程是

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0$$

实验通常在 1 $p_n$ 下进行, 其体积变化可以忽略.

线胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T}}$$

等温杨氏模量定义为

$$Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_T$$

其中 $A$ 是金属丝的截面积. 一般来说, $\alpha$ 和 $Y$ 是 $T$ 的函数, 对 $\mathcal{T}$ 仅有微弱的依赖关系. 如果温度变化范围不大, 可以看作常量. 假设金属丝两端固定. 试证明, 当温度由 $T_1$ 降至 $T_2$ 时, 其张力的增加为

$$\Delta\mathcal{T} = -YA\alpha(T_2 - T_1)$$

1.5　一理想弹性物质的物态方程为

$$\mathcal{T} = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

其中 $L$ 是长度, $L_0$ 是张力 $\mathcal{T}$ 为零时的 $L$ 值, 它只是温度 $T$ 的函数, $b$ 是常数. 试证明:

(a) 等温杨氏模量为

$$Y = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)$$

在张力为零时, $Y_0 = \dfrac{3bT}{A}$.

(b) 线膨胀系数

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2}$$

其中 $\alpha_0 = \dfrac{1}{L_0}\dfrac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$.

(c) 上述物态方程适用于橡皮带,设 $T=300\ \mathrm{K}$, $b=1.33\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot K^{-1}}$, $A=1\times10^{-6}\ \mathrm{m^2}$, $\alpha_0=5\times10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$. 试计算当 $\frac{L}{L_0}$ 分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 时的 $\mathscr{T}$, $Y$, $\alpha$ 值,并画出 $\mathscr{T}$, $Y$, $\alpha$ 对 $\frac{L}{L_0}$ 的曲线.

1.6　1 mol 理想气体,在 27 ℃ 的恒温下体积发生膨胀,其压强由 $20p_n$ 准静态地降到 $1p_n$,求气体所作的功和所吸取的热量.

〔答:气体作功 $W=7.45\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$,吸热 $Q=7.45\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$〕

1.7　在 25 ℃ 下,压强在 0 至 $1\ 000p_n$ 之间,测得水的体积为

$$V=(18.066-0.715\times10^{-3}p+0.046\times10^{-6}p^2)\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$$

如果保持温度不变,将 1 mol 的水从 $1p_n$ 加压至 $1\ 000p_n$,求外界所作的功.

〔答:外界作功 $W=33.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$.〕

1.8　承前 1.5 题. 使弹性体在准静态等温过程中长度由 $L_0$ 压缩为 $\frac{L_0}{2}$,试计算外界所作的功.

〔答: $\frac{5}{8}bTL_0$.〕

1.9　在 0 ℃ 和 $1p_n$ 下,空气的密度为 $1.29\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. 空气的定压比热容 $c_p=0.996\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\gamma=1.41$. 今有 $27\ \mathrm{m^3}$ 的空气,试计算:

(i) 若维持体积不变,将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需的热量.

(ii) 若维持压强不变,将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需的热量.

(iii) 若容器有裂缝,外界压强为 $1p_n$,使空气由 0 ℃ 缓慢地加热至 20 ℃ 所需的热量.

〔答:(i) $4.920\times10^5$ J;(ii) $6.937\times10^5$ J;(iii) $6.678\times10^5$ J.〕

1.10　抽成真空的小匣带有活门,打开活门让气体冲入. 当压强达到外界压强 $p_0$ 时将活门关上. 试证明:小匣内的空气在没有与外界交换热量之前,它的内能 $U$ 与原来在大气中的内能 $U_0$ 之差为 $U-U_0=p_0V_0$,其中 $V_0$ 是它原来在大气中的体积. 若气体是理想气体,求它的温度与体积.

〔答:对于理想气体,温度 $T=\gamma T_0$,体积 $V=\gamma V_0$,其中 $T_0$ 和 $V_0$ 是原来在大气中的温度和体积.〕

1.11　满足 $pV^n=C$ 的过程称为多方过程,其中常数 $n$ 名为多方指数.

试证明:理想气体在多方过程中的热容量 $C_n$ 为

$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V$$

1.12　试证明:在某一过程中理想气体的热容量 $C_n$ 如果是常数,该过程一定是多方过程,多方指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$.

假设气体的定压热容量和定容热容量是常量.

1.13　声波在气体中的传播速度为

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$$

假设气体是理想气体,其定压和定容热容量是常量.试证明气体单位质量的内能 $u$ 和焓 $h$ 可由声速及 $\gamma$ 给出:

$$u = \frac{\alpha^2}{\gamma(\gamma-1)} + 常量, h = \frac{\alpha^2}{\gamma(\gamma-1)} + 常量$$

1.14　大气温度随高度降低的主要原因是在对流层中的低处与高处之间空气不断发生对流.由于气压随高度而降低,空气上升时膨胀,下降时收缩.空气的导热率很小,膨胀和收缩的过程可以认为是绝热过程.试计算大气温度随高度的变化率 $\frac{dT}{dz}$,并给出数值结果.

〔提示:根据流体静力学可导出气压随高度的变化率

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g$$

再利用理想气体的绝热方程求出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T(z)}{p(z)}$$

从而可以求出 $\frac{dT(z)}{dz}$.

答:$\frac{dT}{dz} = -\frac{(\gamma-1)m^+ g}{\gamma R}$,数值结果:$-10\ \mathrm{K\cdot km^{-1}}$.〕

1.15　热泵的作用是通过一个循环过程将热量从温度较低的环境传送到温度较高的物体上去.如果以理想气体的逆卡诺循环作为热泵的循环过程,热泵的效率可以定义为传送到高温物体的热量与外界所作的功的比值.试求热泵的效率.如果将功直接转化为热量而令高温物体吸收,则“效率”为何?

〔答:热泵效率“$\eta$”$=1+\dfrac{T_2}{T_1-T_2}$;后者为1.〕

1.16　假设理想气体的 $C_p$ 和 $C_V$ 之比 $\gamma$ 是温度的函数,试求在准静态绝热过程中 $T$ 和 $V$ 的关系.该关系式中要用到一个函数 $F(T)$,其表达式为

$$\ln F(T)=\int\frac{\mathrm{d}T}{(\gamma-1)T}$$

〔答:$VF(T)=$ 常量.〕

1.17　利用上题的结果证明:当 $\gamma$ 为温度的函数时,理想气体卡诺循环的效率仍为 $\eta=1-\dfrac{T_2}{T_1}$.

1.18　试根据热力学第二定律证明两条绝热线不能相交.

1.19　热机在循环中与多个热源交换热量.在热机从其中吸收热量的热源中,热源的最高温度为 $T_1$.在热机向其放出热量的热源中,热源的最低温度为 $T_2$.试根据克氏不等式证明,热机的效率不超过 $1-\dfrac{T_2}{T_1}$.

1.20　理想气体分别经等压过程和等容过程,温度由 $T_1$ 升至 $T_2$.假设 $\gamma$ 是常数,试证明前者的熵增为后者的 $\gamma$ 倍.

1.21　温度为 0 ℃ 的 1 kg 水与温度为 100 ℃ 的恒温热源接触后,水温达到 100 ℃.试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变.欲使整个系统的熵保持不变,应如何使水温从 0 ℃ 升至 100 ℃?已知水的比热容为 $4.18\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$.

〔答:$\Delta S_{水}=1\ 304.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S_{热源}=-1\ 120.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S_{总}=184\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$.〕

1.22　10 A 的电流通过一个 25 Ω 的电阻器,历时 1 s.(i) 若电阻器保持为室温 27 ℃,试求电阻器的熵增.(ii) 若电阻器被一绝热壳包装起来,其初温为 27 ℃,电阻器的质量为 10 g,比热容 $c_p$ 为 $0.84\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$,问电阻器的熵增为何?

〔答:(i) $\Delta S=0$,(ii) $\Delta S=5.8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$.〕

1.23　均匀杆的温度一端为 $T_1$,另一端为 $T_2$.试计算达到均匀温度 $\dfrac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增.

$\left[答：\Delta S = C_p\left(\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_1\ln T_1 - T_2\ln T_2}{T_1 - T_2} + 1\right)\right].$

1.24　根据熵增加原理证明第二定律的开氏表述，从单一热源吸取热量使之完全变成有用的功而不引起其它变化是不可能的.

1.25　物体的初温 $T_1$ 高于热源的温度 $T_2$. 有一热机在此物体与热源之间工作，直到将物体的温度降低到 $T_2$ 为止. 若热机从物体吸取的热量为 $Q$，试根据熵增加原理证明，此热机所能输出的最大功为

$$W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵减少量.

1.26　有两个相同的物体，热容量为常量，初始温度同为 $T_i$. 今令一致冷机在此两物体间工作，使其中一个物体的温度降低到 $T_2$ 为止. 假设物体维持在定压下，并且不发生相变. 试根据熵增加原理证明，此过程所需的最小功为

$$W_{min} = C_p\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right)$$

1.27　简单系统有两个独立参量. 如果以 $T$，$S$ 为独立参量，可以纵坐标表示温度 $T$，横坐标表示熵 $S$，构成 $T-S$ 图. 图中的一点与系统的一个平衡态、一条曲线与一个可逆过程相应. 试在图中画出可逆卡诺循环过程的曲线，并利用 $T-S$ 图求卡诺循环的效率.

# 第二章　均匀物质的热力学性质

## §2.1　内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分

在第一章我们根据热力学的基本规律引进了三个基本的热力学函数,物态方程、内能和熵,并导出了热力学的基本方程

$$dU = TdS - pdV \tag{2.1.1}$$

我们曾经强调,热力学基本方程给出的是相邻两个平衡态的内能与熵和体积之差的关系.不论连结两个平衡态的过程可逆与否,式(2.1.1)都是成立的.因此,可以把式(2.1.1)理解为 $U$ 作为 $S$、$V$ 的函数的全微分表达式.

在第一章中还引进了热力学函数焓、自由能和吉布斯函数.由它们的定义和式(2.1.1)容易得到它们的全微分表达式.

根据式(1.6.5),焓的定义是 $H = U + pV$.求微分,并将式(2.1.1)代入,即得

$$dH = TdS + Vdp \tag{2.1.2}$$

式(2.1.2)是 $H$ 作为 $S$、$p$ 的函数的全微分表达式.

根据式(1.18.3),自由能的定义是 $F = U - TS$.求微分,并将式(2.1.1)代入,即得

$$dF = -SdT - pdV \tag{2.1.3}$$

根据式(1.18.7),吉布斯函数的定义是 $G = U - TS + pV$.求微分,并将式(2.1.1)代入,即得

$$dG = -SdT + VdP \tag{2.1.4}$$

式(2.1.4)是 $G$ 作为 $T$、$p$ 的函数的全微分表达式.

函数 $U(S,V)$,$H(S,p)$,$F(T,V)$和 $G(T,p)$是在§2.5中将要讲到的特性函数的几个例子,其自变量称为各该函数的自然变量.对于我们现在讨论的具有两个自变量的简单系统,这四个函数的自然变量是从两组自变量$(S,T)$和$(p,V)$中各取一个构成的.本章将从(2.1.1)—(2.1.4)四式出发,通过数学推演得出均匀系统各种平衡性质的相互关系.这是热力学应用的一个重要方面.我们将会看到,所得到的热力学关系是非常普遍的,适用于处在平衡态的任何简单系统.我们还将看到,对于其它热力学系统,通过直接的代换,这些关系同样成立(见§2.7).在§2.7和第三、四章中我们还要将这些关系推广到三个自变量以上的情形.

$U$ 作为 $S$、$V$ 的函数 $U=U(S,V)$,其全微分为

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\mathrm{d}S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\mathrm{d}V$$

与式(2.1.1)比较,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T,\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p \tag{2.1.5}$$

考虑到求偏导数的次序可以交换,即$\dfrac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}=\dfrac{\partial^2 U}{\partial V\partial S}$,可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{2.1.6}$$

类似地,由焓的全微分表达式(2.1.2)可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p=T,\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V \tag{2.1.7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{2.1.8}$$

由自由能的全微分表达式(2.1.3)可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S,\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p \tag{2.1.9}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.1.10}$$

由吉布斯函数的全微分表达式(2.1.4)可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{2.1.11}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.1.12}$$

(2.1.5)、(2.1.7)、(2.1.9)和(2.1.11)四式将 $S$、$T$、$p$、$V$ 这四个变量用热力学函数 $U$、$H$、$F$、$G$ 的偏导数表达出来，我们将在§2.5 讲述如何利用这组公式求简单系统的基本热力学函数. (2.1.6)、(2.1.8)、(2.1.10)和(2.1.12)四式则给出 $S$、$T$、$p$、$V$ 这四个变量的偏导数之间的关系，是麦克斯韦首先导出的，称为麦氏关系. 我们将在§2.2 讲述这组公式的应用.

## §2.2 麦氏关系的简单应用

上节导出了麦氏关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{2.2.1}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{2.2.2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.2.3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.4}$$

麦氏关系给出了 $S$、$T$、$p$、$V$ 这四个变量的偏导数之间的关系. 利用麦氏关系，可以把一些不能直接从实验测量的物理量用例如物态方程(或 $\alpha$ 和 $\kappa_T$)和热容量等可以直接从实验侧量的物理量表达出来. (2.2.3)和(2.2.4)二式右方只与物态方程有关，是更为常用的.

现在举几个例子. 选 $T$、$V$ 为独立变量，内能的全微分为

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

而由

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$$

及以 $T$、$V$ 为自变量时熵的全微分表达式

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

可得

$$\mathrm{d}U=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p\right]\mathrm{d}V$$

两式比较，即有

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{2.2.5}$$

及

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p \tag{2.2.6}$$

式(2.2.5)给出定容热容量的另一表达式. 将式(2.2.3)代入式(2.2.6)得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p \tag{2.2.7}$$

式(2.2.7)给出在温度保持不变时内能随体积的变化率与物态方程的关系.

例如，对于理想气体

$$pV_{\mathrm{m}}=RT$$

由式(2.2.7)得

$$\left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T=0$$

这正是焦耳定律的结果.

对于范氏气体

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$

由式(2.2.7)得

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=\frac{RT}{V_m-b}-p=\frac{a}{V_m^2}$$

这是在温度保持不变时范氏气体的内能随体积的变化率.

如果选 $T$、$p$ 为独立变量,焓的全微分为

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

而由

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$$

及以 $T$、$p$ 为自变量时熵的全微分表达式

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

可得

$$\mathrm{d}H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V\right]\mathrm{d}p$$

两式比较,即有

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.8}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V \tag{2.2.9}$$

式(2.2.8)给出定压热容量的另一表达式.将式(2.2.4)代入式(2.2.9)可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.10}$$

式(2.2.10)给出在温度保持不变时焓随压强的变化率与物态方程的关系.

现在利用麦氏关系计算任意简单系统的定压热容量和定容热容量之差.由(2.2.5)和(2.2.8)二式,有

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

但由下述函数关系：

$$S(T,p) = S(T,V(T,p))$$

可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

因此

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

利用麦氏关系(2.2.3)，可将上式化为

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (2.2.11)$$

上式给出两热容量之差与物态方程的关系. 例如，对于理想气体，可得

$$C_p - C_V = nR$$

上式正是(1.7.8)式. 应该注意，在§1.7我们根据热力学第一定律只求得理想气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 之差，而式(2.2.11)则适用于任意的简单系统. 也可以将(2.2.11)式表为

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \qquad (2.2.12)$$

上式的右方不可能取负值，因此恒有 $C_p - C_V \geqslant 0$. 水的密度在 4 ℃时具有极大值，此时 $\alpha = 0$. 因此在 4 ℃时水的 $C_p = C_V$. 实验上难以测量固体和液体的定容热容量，但可以根据式(2.2.12)由定压热容量及 $\alpha$、$\kappa_T$ 计算出来. 例如，在 0 ℃和 $1p_n$ 下，测得水银的下列数据：$C_p = 28.0\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，$V = 1.47 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$，$\alpha = 181 \times 10^{-6}\ \mathrm{K^{-1}}$，$\kappa_T = 3.94 \times 10^{-6}\ p_n^{-1}$ ($3.89 \times 10^{-11}\ \mathrm{Pa^{-1}}$)，$T = 273$ K，代入式(2.2.12)即求得 $C_p - C_V = 3.40\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

在热力学中往往要进行导数变换的运算. 雅可比行列式是进

行导数变换运算的一个有用的工具. 我们举两个例子.(雅可比行列式的性质可以参看附录 A).

〔例一〕 求证绝热压缩系数 $\kappa_S$ 与等温压缩系数 $\kappa_T$ 之比等于定容热容量与定压热容量之比.

〔证明〕 $\kappa_S$ 和 $\kappa_T$ 的定义分别是

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{2.2.13}$$

因此

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}}{\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}}$$

$$= \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_V}{C_p} \tag{2.2.14}$$

〔例二〕 求证

$$C_p - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{2.2.15}$$

〔证明〕

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}$$

$$= T\frac{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}} = T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

$$= C_V - T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

## §2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

我们在上节利用麦氏关系将一些不能直接从实验测量的物理量用物态方程(或 $\alpha$ 和 $\kappa_T$)和热容量表达出来.在热力学中往往用偏导数描述一个物理效应.例如,在可逆绝热过程中熵保持不变,可逆绝热过程中温度随压强的变化率用 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 描述;在绝热自由膨胀过程中内能保持不变,绝热自由膨胀过程中温度随体积的变化率用偏导数 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 描述,等等.为了求出某一效应的变化率,可以将描述该效应的偏导数用 $C_p$、$\alpha$、$\kappa_T$ 表示出来,或者求出描述该效应的偏导数与描述另一效应的偏导数之间的关系.作为例子,本节讨论气体的节流过程和绝热膨胀过程.这两种过程都是获得低温的常用方法.

先讨论节流过程.如图 2.1 所示,管子用不导热的材料包着,管子中间有一个多孔塞或节流阀.多孔塞两边维持着较高的压强 $p_1$ 和较低的压强 $p_2$,于是气体从高压的一边经多孔塞缓慢地流到低压的一边,并达到定常状态.这个过程就叫做节流过程.测量气体在多孔塞两边的温度表明,在节流过程前后,气体的温度发生了变化.这效应称为焦耳－汤姆孙效应,简称焦－汤效应,是焦耳和汤姆孙在 1852 年用多孔塞实验研究气体内能时发现的.

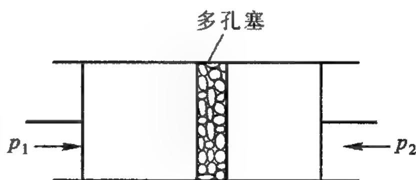



图 2.1

现在用热力学理论对节流过程进行分析.设在过程中有一定数量的气体通过了多孔塞.在通过多孔塞前,其压强为 $p_1$,体积为

$V_1$,内能为 $U_1$;通过多孔塞后,压强为 $p_2$,体积为 $V_2$,内能为 $U_2$. 在过程中外界对这部分气体所作的功是 $p_1V_1 - p_2V_2$. 因为过程是绝热的,根据热力学第一定律,有

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

即

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

或

$$H_1 = H_2 \tag{2.3.1}$$

这就是说,在节流过程前后,气体的焓值相等. 定义

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.3.2}$$

表示在焓不变的条件下气体温度随压强的变化率,称为焦汤系数. 取 $T$、$p$ 为状态参量,状态函数焓可表为 $H = H(T, p)$. 偏导数间应存在下述关系:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1$$

或

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \tag{2.3.3}$$

将(2.2.8)和(2.2.10)二式代入,得

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \tag{2.3.4}$$

或

$$\mu = \frac{V}{C_p}[T\alpha - 1] \tag{2.3.5}$$

(2.3.4)和(2.3.5)二式给出焦汤系数与物态方程和热容量的关系.

对于理想气体,$\alpha = \frac{1}{T}$,所以 $\mu = 0$. 这就是说,理想气体在节

流过程前后温度不变.

对于实际气体,若 $\alpha T>1$,有 $\mu>0$;若 $\alpha T<1$,则有 $\mu<0$. 注意,一般来说,$\alpha$ 是 $T$、$p$ 的函数,所以 $\alpha=\frac{1}{T}$ 相应于 $T-p$ 图上的一条曲线,称为反转曲线. 曲线给出使 $\mu=0$ 的温度(称为反转温度)与压强的关系. 图 2.2 中的虚线是实测的 $N_2$ 的反转曲线. 在曲线的一侧 $\mu>0$,气体经节流过程后降温,称为致冷区;在曲线的另一侧 $\mu<0$,气体在节流过程后升温,称为致温区. 利用节流过程的降温效应可以使气体降温而液化.

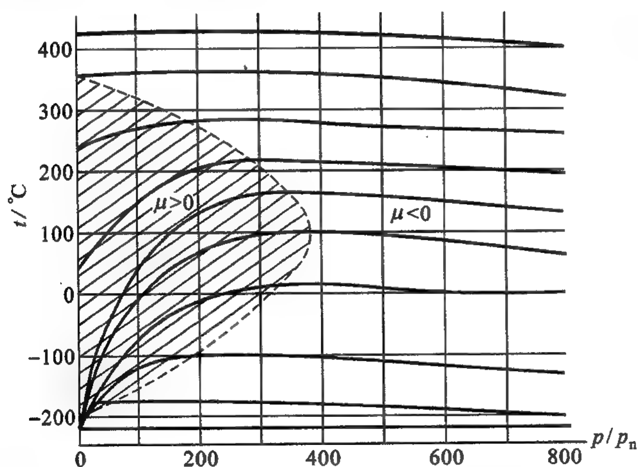



图 2.2

现在我们根据昂尼斯方程(1.3.13)对焦汤效应作一分析. 只保留到第二位力系数,昂尼斯方程近似为

$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{n}{V}B(T)\right] \tag{2.3.6}$$

注意修正项 $\frac{n}{V}B(T)$ 远小于 1,我们可以在该修正项中以零级近似

$\frac{n}{V}=\frac{p}{RT}$代入而将上式表为

$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{p}{RT}B\right]$$

或

$$V=n\left[\frac{RT}{p}+B\right]$$

根据式(2.3.5)给出的 $\mu$,将由上式算得的 $\alpha$ 代入,得

$$\mu=\frac{n}{C_p}\left[T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}-B\right] \tag{2.3.7}$$

由图 1.3 可以看出,在足够低的温度下 $T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}$是正的,而 $B$ 本身是负的,因此式(2.3.7)给出的 $\mu>0$. 温度足够高时 $B$ 变为正的,有可能使 $\mu<0$,因此,反转温度的存在是分子间吸力和斥力的影响相互竞争的表现(参阅 §1.3).

现在讨论气体的绝热膨胀. 如果把过程近似地看作是准静态的,在准静态绝热过程中气体的熵保持不变. 由

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=0$$

可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}=\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{VT\alpha}{C_p} \tag{2.3.8}$$

式(2.3.8)给出在准静态绝热过程中气体的温度随压强的变化率. 上式右方是恒正的. 所以,随着体积膨胀压强降低,气体的温度必然下降. 从能量转化的角度看,气体在绝热膨胀过程中减少其内能而对外作功,加以膨胀后气体分子间的平均距离增大,分子间的互作用能量有所增加,因而使气体的温度下降. 气体的绝热膨胀过程也被用来使气体降温并液化.

我们将在 §2.8 进一步讨论节流过程和绝热膨胀过程获得低

温的问题.

## §2.4 基本热力学函数的确定

在前面所引进的热力学函数中,最基本的是物态方程、内能和熵,其它热力学函数均可由这三个基本函数导出.现在我们导出简单系统的基本热力学函数的一般表达式,即这三个函数与状态参量的函数关系.

如果选 $T$、$V$ 为状态参量,物态方程为

$$p = p(T, V) \tag{2.4.1}$$

前面已经说过,在热力学中物态方程要由实验测定.

根据(2.2.5)和(2.2.7)二式,内能的全微分为

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{2.4.2}$$

沿一条任意的积分路线求积分,可得

$$U = \int \left\{C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V\right\} + U_0 \tag{2.4.3}$$

式(2.4.3)是内能的积分表达式.

根据(2.2.5)和(2.2.3)二式,熵的全微分为

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{2.4.4}$$

求线积分得:

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V\right] + S_0 \tag{2.4.5}$$

式(2.4.5)是熵的积分表达式.

由(2.4.3)和(2.4.5)二式可知,如果测得物质的 $C_V$ 和物态方程,即可求得其内能函数和熵函数.还可以证明,只要测得在某一体积(比容)下的定容热容量 $C_V^0$,则任意体积(比容)下的定容热容量都可根据物态方程求出来(习题2.9).因此,只需物态方程

和某一比容下的定容热容量数据,就可以求得内能和熵.

如果选 $T$、$p$ 为状态参量,物态方程是

$$V=V(T,p) \tag{2.4.6}$$

关于内能函数,在选 $T$、$p$ 为独立变数时,以先求焓为便.由(2.2.8)和(2.2.10)二式得焓的全微分为

$$\mathrm{d}H=C_p\mathrm{d}T+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \tag{2.4.7}$$

求线积分,得

$$H=\int\left\{C_p\mathrm{d}T+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p\right\}+H_0 \tag{2.4.8}$$

(2.4.8)式是焓的积分表达式.由 $U=H-pV$ 即可求得内能.

关于熵函数,由(2.2.8)式和(2.2.4)二式得熵的全微分为

$$\mathrm{d}S=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p \tag{2.4.9}$$

求线积分得

$$S=\int\left[\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p\right]+S_0 \tag{2.4.10}$$

式(2.4.10)是熵的积分表达式.

由(2.4.8)和(2.4.10)二式可知,只要测得物质的 $C_p$ 和物态方程,即可求得物质的内能和熵.还可以证明,只要测得某一压强下的定压热容量 $C_p^0$,任意压强下的 $C_p$ 都可根据物态方程求出来(习题 2.9).因此,只需物态方程和某一压强下定压热容量的数据,就可以确定内能和熵.

对于固体和液体,定容热容量在实验上难以直接测定,选 $T$、$p$ 为自变量比较方便.根据物质的微观结构,用统计物理学的方法原则上可以求出物质的热力学函数,这将在统计物理学部分讲述.

下面我们举几个例子.

〔例一〕 以 $T$、$p$ 为状态参量,求理想气体的焓、熵和吉布斯函数.

〔解〕 1 mol 理想气体的物态方程为

$$pV_m = RT$$

由物态方程得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = 0$$

代入式(2.4.8),得理想气体的摩尔焓为

$$H_m = \int C_{p,m} dT + H_{m0} \tag{2.4.11}$$

如果热容量 $C_{p,m}$ 可以看作常数,则有

$$H_m = C_{p,m} T + H_{m0} \tag{2.4.11$'$}$$

代入式(2.4.10),得理想气体的摩尔熵为

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R\ln p + S_{m0} \tag{2.4.12}$$

如果热容量 $C_{p,m}$ 可以看作常数,则有

$$S_m = C_{p,m}\ln T - R\ln p + S_{m0} \tag{2.4.12$'$}$$

式(2.4.11)和(2.4.12)就是式(1.7.7)和(1.15.6).

根据式(1.18.7),摩尔吉布斯函数为 $G_m = H_m - TS_m$. 将式(2.4.11)和式(2.4.12)代入,得理想气体的摩尔吉布斯函数为

$$G_m = \int C_{p,m} dT - T\int C_{p,m}\frac{dT}{T} + RT\ln p + H_{m0} - TS_{m0} \tag{2.4.13}$$

如果热容量可以看作常数,则有

$$G_m = C_{p,m} T - C_{p,m} T\ln T + RT\ln p + H_{m0} - TS_{m0} \tag{2.4.13$'$}$$

式(2.4.13)可以表达为另一形式.利用分部积分公式

$$\int x dy = xy - \int y dx$$

令其中的 $x = \frac{1}{T}, y = \int C_{p,m} dT$,即可将式(2.4.13)表为

$$G_{\mathrm{m}} = -T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + RT\ln p + H_{\mathrm{m0}} - TS_{\mathrm{m0}} \tag{2.4.14}$$

通常将 $G_{\mathrm{m}}$ 写成

$$G_{\mathrm{m}} = RT(\varphi + \ln p) \tag{2.4.15}$$

其中 $\varphi$ 是温度的函数

$$\varphi = \frac{H_{\mathrm{m0}}}{RT} - \int\frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T - \frac{S_{\mathrm{m0}}}{R} \tag{2.4.16}$$

如果将热容量看作常数,则有

$$\varphi = \frac{H_{\mathrm{m0}}}{RT} - \frac{C_{p,\mathrm{m}}\ln T}{R} + \frac{C_{p,\mathrm{m}} - S_{\mathrm{m0}}}{R} \tag{2.4.16$'$}$$

以后我们要用到上述理想气体热力学函数的表达式,特别是(2.4.15)式.

〔例二〕 求范氏气体的内能和熵.

〔解〕 1 mol 范氏气体的物态方程为

$$\left(p + \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)(V_{\mathrm{m}} - b) = RT$$

由范氏方程可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_{\mathrm{m}} - b},\ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}$$

代入式(2.4.3)和(2.4.5),并注意范氏气体的 $C_V$ 只是 $T$ 的函数,与 $V_{\mathrm{m}}$ 无关(习题 2.10),可分别得

$$U_{\mathrm{m}} = \int C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T - \frac{a}{V_{\mathrm{m}}} + U_{\mathrm{m0}} \tag{2.4.17}$$

$$S_{\mathrm{m}} = \int\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T + R\ln(V_{\mathrm{m}} - b) + S_{\mathrm{m0}} \tag{2.4.18}$$

〔例三〕 简单固体的物态方程为

$$v(T,p) = v_0(T_0,0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

试求其内能和熵.

〔解〕 引入符号 $v_1 = v_0 - \alpha v_0 T_0$,可将物态方程表为

$$v = v_1 + v_0[\alpha T - \kappa_T p]$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}, T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{v - v_1}{\kappa_T v_0}$$

代入式(2.4.3)和式(2.4.5),注意在物态方程(1.3.14)中,$p$ 是 $T$ 的线性函数,因此简单固体的定容热容量 $C_V$ 与比体积无关,只是 $T$ 的函数(参阅习题 2.9).因此可得

$$u = \int c_V \mathrm{d}T + \frac{1}{2}\frac{(v - v_1)^2}{\kappa_T v_0} + u_0 \tag{2.4.19}$$

$$s = \int \frac{c_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{\alpha}{\kappa_T}v + s_0 \tag{2.4.20}$$

## §2.5 特性函数

马休在 1869 年证明,如果适当选择独立变量(称为自然变量),只要知道一个热力学函数,就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数,从而把均匀系统的平衡性质完全确定.这个热力学函数即称为特性函数,表明它是表征均匀系统的特性的.我们在§2.1 说过,内能 $U$ 作为 $S$、$V$ 的函数,焓 $H$ 作为 $S$、$p$ 的函数,自由能 $F$ 作为 $T$、$V$ 的函数,吉布斯函数 $G$ 作为 $T$、$p$ 的函数都是特性函数.还有其它一些热力学函数也可以作为特性函数,我们在这里不准备讨论.

在应用上最重要的特性函数是自由能和吉布斯函数.式(2.1.3)给出自由能的全微分表达式

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{2.5.1}$$

因此

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{2.5.2}$$

如果已知 $F(T,V)$,求 $F$ 对 $T$ 的偏导数即可得出熵 $S(T,V)$;求

$F$ 对 $V$ 的偏导数即得出压强 $p(T,V)$，这就是物态方程. 根据自由能的定义 $F=U-TS$，有

$$U=F+TS=F-T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.5.3}$$

上式给出内能 $U(T,V)$. 这样，三个基本的热力学函数便都可由 $F(T,V)$ 求出来了. 式(2.5.3)称为吉布斯－亥姆霍兹方程.

根据式(2.1.4)，吉布斯函数的全微分为

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p \tag{2.5.4}$$

因此

$$S=-\frac{\partial G}{\partial T},V=\frac{\partial G}{\partial p} \tag{2.5.5}$$

如果已知 $G(T,p)$，求 $G$ 对 $T$ 的偏导数即得出 $-S(T,p)$；求 $G$ 对 $p$ 的偏导数即得出 $V(T,p)$，这就是物态方程. 由吉布斯函数的定义，有

$$U=G+TS-pV=G-T\frac{\partial G}{\partial T}-p\frac{\partial G}{\partial p} \tag{2.5.6}$$

上式给出 $U(T,p)$. 这样三个基本的热力学函数便可以由 $G(T,p)$求出来了. 由焓的定义 $H=U+pV$，得

$$H=G-T\frac{\partial G}{\partial T} \tag{2.5.7}$$

式(2.5.7)也称为吉布斯－亥姆霍兹方程.

〔例〕 求表面系统的热力学函数.

〔解〕 表面指液体和其它相的交界面. 它实际上是很薄的一层，在垂直于分界面的方向上表面的性质有急剧的变化，现在把它理想化为一个几何面，并把分界面两侧的两相都看成均匀的. 将表面看作一个热力学系统，描述表面系统的状态参量是表面张力系数 $\sigma$ 和表面积 $A$（相当于流体的 $p$ 和 $V$），表面系统的物态方程是 $\sigma$、$A$ 和 $T$ 的关系

$$f(\sigma,A,T)=0 \tag{2.5.8}$$

实验指出，表面张力系数只是 $T$ 的函数，与表面积 $A$ 无关. 所以

物态方程简化为 $\sigma=\sigma(T)$

根据式(1.4.4)，当表面的面积有 $dA$ 的改变时，外界所作的功为 $đW=\sigma dA$. 因此表面系统自由能的全微分为

$$dF=-SdT+\sigma dA \tag{2.5.9}$$

由此得

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}, \sigma=\frac{\partial F}{\partial A} \tag{2.5.10}$$

将(2.5.10)的第二式积分，注意 $\sigma$ 与 $A$ 无关，即得

$$F=\sigma A \tag{2.5.11}$$

当 $A\to 0$ 时，表面系统就不存在，其自由能也应为零. 所以式(2.5.11)不含积分常数. 式(2.5.11)指出 $\sigma$ 是单位面积的自由能.

将式(2.5.11)代入(2.5.10)的第一式，得表面系统的熵为

$$S=-A\frac{d\sigma}{dT} \tag{2.5.12}$$

由 $U=F+TS$，得表面系统的内能为

$$U=A\left(\sigma-T\frac{d\sigma}{dT}\right) \tag{2.5.13}$$

如果测得表面张力随温度的变化关系 $\sigma=\sigma(T)$，就可以求得表面系统的热力学函数.

## §2.6 热辐射的热力学理论

受热的物体会辐射电磁波，称为热辐射. 一般情形下热辐射的强度和强度按频率的分布与辐射体的温度和性质都有关. 如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其它特性无关，称为平衡辐射.

考虑一个封闭的空窖，窖壁保持一定的温度 $T$. 窖壁将不断向空窖发射并吸收电磁波，窖内辐射场与窖壁达到平衡后，二者具有共同的温度，显然空窖内的辐射就是平衡辐射，由于在后面要提

到的原因也称黑体辐射.

我们首先证明,空窖辐射的内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度,与空窖的其它特性无关.设想有两个空窖,温度相同但形状、体积和窖壁材料不同.开一小窗把两个空窖连通起来,窗上放上滤光片,滤光片只允许圆频率在 $\omega$ 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围的电磁波通过,如图 2.3 所示.如果辐射场在 $\omega$ 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围的内能密度在两窖不等,能量将通过小窗从内能密度较高的空窖辐射到内能密度较低的空窖使前者温度降低后者温度升高.这样就在温度相同的两个空窖自发地产生温度差,热机可以利用此温度差吸取热量而作功.这违背热力学第二定律,显然是不可能的.所以空窖辐射的内能密度和内能密度按频率的分布只可能是温度的函数.根据类似的讨论还可以证明,窖内辐射场是各向同性和非偏振的,内能密度是均匀的.

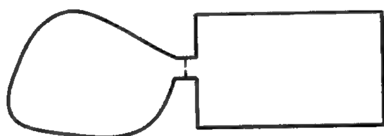


图　2.3

现在根据热力学理论导出空窖辐射(平衡辐射)的热力学函数.这里要用到电磁理论关于辐射压强 $p$ 与辐射能量密度 $u$ 之间的关系:

$$p=\frac{1}{3}u \tag{2.6.1}$$

这关系得到列别节夫(1901 年)的实验证明.根据统计物理理论可以导出上式[式(8.4.16)].

将空窖辐射看作热力学系统.选温度 $T$ 和体积 $V$ 为状态参量.由于空窖辐射是均匀的,其内能密度只是温度 $T$ 的函数.空窖

辐射的内能 $U(T,V)$可以表为

$$U(T,V)=u(T)V \tag{2.6.2}$$

利用热力学公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

可得

$$u=\frac{T}{3}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-\frac{u}{3}$$

即

$$T\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}=4u$$

积分得

$$u=aT^4 \tag{2.6.3}$$

其中 $a$ 是积分常数.式(2.6.3)指出,空窖辐射的能量密度与绝对温度 $T$ 的四次方成正比.

现在求空窖辐射的熵.将式(2.6.3)的 $u$ 和式(2.6.1)的 $p$ 代入热力学基本方程

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V}{T}$$

可有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}S&=\frac{1}{T}\mathrm{d}(aT^4V)+\frac{1}{3}aT^3\mathrm{d}V\\&=4aT^2V\mathrm{d}T+\frac{4}{3}aT^3\mathrm{d}V=\frac{4}{3}a\mathrm{d}(VT^3)\end{aligned}$$

积分得

$$S=\frac{4}{3}aT^3V \tag{2.6.4}$$

式(2.6.4)中没有积分常数,因为 $V=0$ 时就不存在辐射场了.

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变.这时有

$$T^3V=\text{常量} \tag{2.6.5}$$

吉布斯函数 $G=U-TS+pV$.将(2.6.1),(2.6.3)和

(2.6.4)三式代入,可得空窖辐射的吉布斯函数为零.

$$G=0 \tag{2.6.6}$$

统计物理学可以导出空窖辐射的热力学函数[见§8.4].我们将看到式(2.6.6)是窖内辐射场光子数不守恒的结果.

如果在窖壁开一小孔,电磁辐射将从小孔射出.假设小孔足够小,使窖内辐射场的平衡状态不受显著破坏.以 $J_u$ 表示单位时间内通过小孔的单位面积向一侧辐射的辐射能量,称为辐射通量密度.辐射通量密度 $J_u$ 与辐射内能密度 $u$ 之间存在以下关系:

$$J_u=\frac{1}{4}cu \tag{2.6.7}$$

上式证明如下.考虑在单位时间内通过面积元 $\mathrm{d}A$ 向一侧辐射的能量.如果投射到 $\mathrm{d}A$ 上的是一束传播方向与 $\mathrm{d}A$ 的法线方向平行的平面电磁波,则单位时间内通过 $\mathrm{d}A$ 向一侧辐射的能量为 $cu\mathrm{d}A$.各向同性的辐射场包含各种传播方向,因此传播方向在 $\mathrm{d}\Omega$ 立体角的辐射内能密度将为 $\frac{cu\mathrm{d}\Omega}{4\pi}$.单位时间内,传播方向在 $\mathrm{d}\Omega$ 立体角内,通过 $\mathrm{d}A$ 向一侧辐射的能量为 $\frac{cu\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\cos\theta\mathrm{d}A$,其中 $\theta$ 是传播方向与 $\mathrm{d}A$ 法线方向的夹角,如图 2.4 所示.对所有传播方向求积分,就可以得到单位时间内通过 $\mathrm{d}A$ 向一侧辐射的总辐射能量:

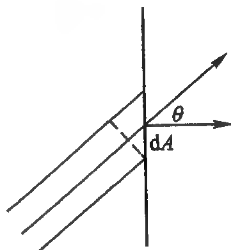



图　2.4

$$J_u\mathrm{d}A=\frac{cu\mathrm{d}A}{4\pi}\int\cos\theta\mathrm{d}\Omega=\frac{cu\mathrm{d}A}{4\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{1}{4}cu\mathrm{d}A$$

这就证明了式(2.6.7).

将式(2.6.3)代入式(2.6.7),得

$$J_u = \frac{1}{4} caT^4 = \sigma T^4 \tag{2.6.8}$$

式(2.6.8)称为斯特藩－玻耳兹曼定律. 这里是1879年斯特藩在观测上发现,1884年玻耳兹曼用热力学理论导出的. $\sigma$ 称为斯特藩常量,它的数值为

$$\sigma = 5.669 \times 10^{-8} \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$$

在热力学中 $\sigma$ 的数值要由实验测定. 统计物理学可以将 $\sigma$ 用基本物理常数表达出来[式(8.4.18)].

如前所述,空窖内的辐射场与窖壁达到平衡后,其内能密度只是温度的函数,与窖壁物质的特性无关. 这一事实说明,物质对各种频率电磁波的发射和吸收特性必然有某种联系. 将物体置于辐射场中. 根据式(2.6.7),单位时间内投射到物体的单位面积上、圆频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量为 $\frac{c}{4} u(\omega) d\omega$. 以 $\alpha_\omega$ 表示其中被物体吸收的百分比,称为物体对频率在 $\omega$ 附近的辐射能量的吸收因数. 这就是说,单位时间内被物体的单位面积所吸收、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量为 $\frac{c}{4} \alpha_\omega u(\omega) d\omega$,其余被物体反射. 我们用 $e_\omega d\omega$ 表示单位时间内从物体的单位面积发射、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量. $e_\omega$ 称为物体对频率在 $\omega$ 附近的电磁波的面辐射强度. 注意 $\alpha_\omega$ 和 $e_\omega$ 表征物体的固有属性,与辐射场是否与物体达到平衡无关. 如果吸收与发射达到平衡,必有

$$e_\omega d\omega = \frac{c}{4} \alpha_\omega u(\omega, T) d\omega$$

或

$$\frac{e_\omega}{\alpha_\omega} = \frac{c}{4} u(\omega, T) \tag{2.6.9}$$

式中 $u(\omega, T)$ 是平衡辐射在 $\omega$ 处的能量密度. 式(2.6.9)称为基尔霍夫定律. 它指出物体在任何频率处的面辐射强度与吸收因数之比对所有物体都相同,是频率和温度的普适函数,吸收因数等于

一的物体称为绝对黑体.它把投射到其表面的任何频率的电磁波完全吸收.绝对黑体是最好的吸收体,由式(2.6.9)知,它也是最好的辐射体.对于绝对黑体,式(2.6.9)简化为

$$e_\omega = \frac{c}{4} u(\omega, T) \tag{2.6.10}$$

因此,黑体的面辐射强度与平衡辐射的辐射通量密度完全相同.由于这个原因,平衡辐射也称为黑体辐射.

自然界没有真正的绝对黑体.开有小孔的空窖非常接近于绝对黑体.如图 2.5 所示,通过小孔射入空窖的电磁波,要经过窖壁多次的反射才有可能从小孔射出.每经一次反射窖壁都要吸收一部分电磁波,多次反射后从小孔射出的电磁就极其微弱了.这就是说,从小孔射入空腔的任何频率的电磁波实际上都将被空窖完全吸收.这从另一角度说明空窖辐射是黑体辐射.

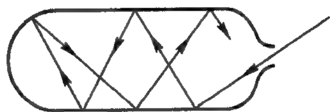


图　2.5

## §2.7　磁介质的热力学

在§1.4 中我们求得了磁介质中磁场强度和磁化强度发生改变时外界所做的功

$$đ W = V\mathrm{d}\left(\frac{1}{2}\mu_0 \mathscr{H}^2\right) + \mu_0 V \mathscr{H} \mathrm{d}\mathscr{M} \tag{2.7.1}$$

式中右方第一项是激发磁场所作的功,第二项是使介质磁化所作的功.当热力学系统只包括介质而不包括磁场时,功的表达式只取式(2.7.1)右方的第二项.这一项也可表为

$$đ W = \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}m \tag{2.7.2}$$

其中 $m = \mathscr{M} V$ 是介质的总磁矩,我们假设介质是均匀磁化的.

如果忽略磁介质的体积变化，根据式(1.14.7)，磁介质的热力学基本方程为

$$dU = TdS + \mu_0 \mathscr{H} dm \tag{2.7.3}$$

式(2.7.3)可由式(1.14.6)通过代换

$$p \to -\mu_0 \mathscr{H}, V \to m \tag{2.7.4}$$

而得到.从这里可以看出，从热力学基本方程(1.14.6)出发通过数学推演而得到的关于简单系统的一般热力学关系，经代换式(2.7.4)后同样适用于磁介质.例如，可以类似地定义磁介质的焓、自由能和吉布斯函数.吉布斯函数 $G$ 为

$$G = U - TS - \mu_0 \mathscr{H} m \tag{2.7.5}$$

对式(2.7.5)求微分，将式(2.7.3)代入，可得 $G$ 的全微分为

$$dG = -SdT - \mu_0 m d\mathscr{H} \tag{2.7.6}$$

由完整微分条件可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{2.7.7}$$

式(2.7.7)是磁介质的一个麦氏关系.由于存在函数关系 $S = S(T, \mathscr{H})$，故有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} = -1$$

或

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} \tag{2.7.8}$$

在磁场不变时，磁介质的热容量 $C_{\mathscr{H}}$ 为

$$C_{\mathscr{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{2.7.9}$$

上式与式(2.2.8)相当.将(2.7.7)和(2.7.9)二式代入(2.7.8)，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{2.7.10}$$

假设磁介质遵从居里定律

$$m = \frac{CV}{T}\mathscr{H} \tag{2.7.11}$$

代入式(2.7.10),得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = \frac{CV}{C_{\mathscr{H}} T}\mu_0 \mathscr{H} \tag{2.7.12}$$

式(2.7.12)的右方是正数. 这说明,在绝热条件下减小磁场时,磁介质的温度将降低. 这个效应称为绝热去磁致冷. 这是获得 1 K 以下低温的有效方法. 在 §2.8 中我们将进一步讨论利用绝热去磁致冷效应获得低温的问题.

如果考虑磁介质体积的变化,根据式(1.14.7)式,热力学基本方程应为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu_0 \mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{2.7.13}$$

吉布斯函数为

$$G = U - TS + pV - \mu_0 \mathscr{H} m \tag{2.7.14}$$

其全微分为

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - \mu_0 m \mathrm{d}\mathscr{H} \tag{2.7.15}$$

由完整微分条件可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_{T,\mathscr{H}} \tag{2.7.16}$$

这也是磁介质的一个麦氏关系. 式(2.7.16)左方的偏导数给出在温度和压强保持不变时体积随磁场的变化率,它描述磁致伸缩效应,右方给出在温度和磁场保持不变时介质磁矩随压强的变化率,它描述压磁效应. 式(2.7.16)给出磁致伸缩效应与压磁效应的关系.

除了(2.7.1)和(2.7.2)两个表达式以外,磁化功往往还使用另一个表达式. 设空间中存在给定的不均匀磁场,例如由永久磁铁产生的磁场. 将样品从无穷远处移入磁场内,例如从 $x = -\infty$ 处沿 $x$ 轴移到 $x = a$ 处,介质将被磁化. 当样品在 $x$ 处时,所受磁场的力为

$$\mu_0 m(x)\frac{\mathrm{d}\mathscr{H}(x)}{\mathrm{d}x}$$

移动样品时,外界必须克服此力而作功:

$$W = -\mu_0\int_{-\infty}^{a} m(x)\frac{\mathrm{d}\mathscr{H}(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = -\mu_0\int_0^{\mathscr{H}(a)} m\mathrm{d}\mathscr{H} \tag{2.7.17}$$

其中 $\mathscr{H}(a)$是在 $x = a$ 处的磁场强度,在 $x = -\infty$处磁场为零.上式可通过分部积分表为

$$W = -\mu_0 m(a)\mathscr{H}(a) + \int_0^{m(a)} \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{2.7.18}$$

右方第一项是磁矩 $m(a)$在磁场 $\mathscr{H}(a)$中的势能,由式(2.7.2)可知第二项是将介质磁化所作的功.与式(2.7.17)相应的微功是

$$đW = -\mu_0 m\mathrm{d}\mathscr{H} \tag{2.7.19}$$

它不但包含当外磁场改变 $\mathrm{d}\mathscr{H}$时,为使样品磁矩发生改变所作的功,而且包括样品在外磁场中势能的改变.

由于两态内能之差是通过绝热过程的功定义的,使用(2.7.2)和(2.7.19)两种不同的功的表达式时,内能的含义显然也将不同.以 $U$ 和 $U^*$ 表示相应的内能,由(2.7.18)知

$$U^* = -\mu_0 m\mathscr{H} + U \tag{2.7.20}$$

即 $U^*$包含样品在外磁场中的势能.其它热力学函数也有相应的变化,请读者自行考虑.

## §2.8 获得低温的方法

低温技术在现代科学技术中有重要的应用.本节对获得低温的方法作简略的介绍.

将气体液化可以获得低至 1 K 的低温.目前常用节流过程或者节流过程与绝热膨胀相结合的方法来液化气体.在§2.3 讲过,令气体在致冷区节流膨胀可使气体降温.用节流过程致冷有两个

优点,一是装置没有移动的部分,低温下移动部分的润滑是十分困难的问题;二是在一定的压强降落下,温度愈低所获得的温度降落愈大[参看式(2.3.7)和图 1.3].焦汤效应的典型大小是 $10^{-1}$ ~ 1 K·$p_n^{-1}$.为了使气体的温度降至临界温度以下而液化,可以令节流过程重复进行,并通过逆流热交换器使经节流膨胀降温后的气体对后来进入的气体进行预冷,从而把各次节流膨胀所获得的冷却效应积累起来.用这方法成功地实现了沸点最低的氢(杜瓦,1898 年)和氦(昂尼斯,1908 年)的液化.但是用节流过程降温,气体的初温必须低于反转温度.表 2.1 列出几种气体的反转温度.早期的工作用液氮将氢预冷,用液氢将氦预冷.液氢容易爆炸,是一个严重缺点.在§2.3 说过,气体经绝热膨胀后温度总是降低的,因此用绝热膨胀过程降温不必经过预冷.缺点是膨胀机有移动的部分,而且温度愈低降温效应愈小[见式(2.3.8)].卡皮查(1934年)将绝热膨胀过程和节流过程结合使用.先用绝热膨胀过程使氦降温到反转温度以下,再用节流过程将氦液化.1 $p_n$ 下氦的沸点是 4.2 K.用抽气机将氦的蒸气抽走,使液氦迅速蒸发可进一步降温.不过氦的饱和蒸气压随温度降低而迅速减小,降温效应随之下降.用这种方法一般可获得低至 1 K 的低温.

表 2.1

| 气体 | 最高反转温度/K | 临界温度/K | 1 $p_n$ 下的沸点/K |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 1 275 | 304 | |
| $N_2$ | 607 | 126 | 77.3 |
| $H_2$ | 204 | 33.1 | 20.4 |
| He | 43 | 5.2 | 4.2 |

产生 1 K 以下低温的一个有效方法是磁冷却法.这是德拜在 1926 年提出来的.在§2.7 讲过,在绝热过程中顺磁性固体的温度随磁场的减小而下降.将顺磁体放在装有低压氦气的容器内,通过

低压氦气与液氦的接触而保持在 1 K 左右的低温 $T_i$. 加上磁场 $\mathscr{H}_i$ (量级为 $10^6\ \mathrm{A\cdot m^{-1}}$)使顺磁体磁化,磁化过程释放出的热量[见习题2.22]由液氦吸收,从而保证磁化过程是等温的. 顺磁体磁化后,抽去低压氦气而使顺磁体绝热,然后准静态地使磁场减小为 $\mathscr{H}_f$($\mathscr{H}_f$ 一般为零). 在这绝热去磁过程中,顺磁体的温度降为 $T_f$. 图 2.6 画出在不同磁场下顺磁体的熵 $S$ 随温度 $T$ 变化的曲线[参看式(7.8.7)]. 在等温磁化过程中,当磁场由零增至 $\mathscr{H}_i$ 时,顺磁体的温度 $T_i$ 保持不变,状态由 $a$ 点变到 $b$ 点. 在绝热去磁过程中,磁场由 $\mathscr{H}_i$ 减小到零时,顺磁体的熵保持不变,状态由 $b$ 点变到 $c$ 点,其温度降为 $T_f$.

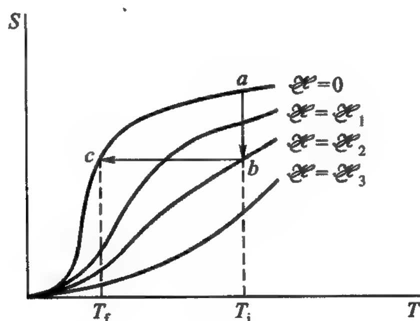



图 2.6

利用固体中顺磁离子的绝热去磁效应可以产生 1 K 以下至 mK($10^{-3}$ K)量级的低温. 例如从 0.5 K 出发,使硝酸铈镁 $2Ce(NO_3)_3\cdot 3Mg(NO_3)_2\cdot 24H_2O$ 绝热去磁可降温到 2 mK. 当温度降到 mK 量级时,顺磁离子磁矩间的相互作用便不能忽略. 磁矩间的相互作用相当于产生一个等效的磁场(大小约 $10^4\sim10^3\ \mathrm{A\cdot m^{-1}}$),使磁矩的分布有序化,这方法便不再有效.

核磁矩(来自核子磁矩)的大小约为原子磁矩(来自电子磁矩)的 1/2000. 因此核磁矩间的相互作用较顺磁离子间的相互作用要

弱得多. 利用核绝热去磁可以获得更低的温度. 这是戈特尔在1934年提出来的. 1956年库尔梯和西蒙等成功地将铜的核自旋温度降到 μK($10^{-6}$ K)量级. 20世纪80年代中期,芬兰赫尔辛基技术大学小组将铜的核自旋温度降到25 nK(1 nK = $10^{-9}$ K),其中导电电子和晶格的温度为50 μK. 核自旋系统的弛豫时间为几ms,在50 μK的低温下,自旋-晶格的弛豫时间约3 h. 在20世纪80年代末该小组更将银的核自旋温度降至2 nK.①

绝热去磁致冷过程是单一循环,不能连续工作. 1951年伦敦提出$^3$He/$^4$He稀释致冷的致冷新方法. 在20世纪70年代末已实现温度为2 mK $^3$He/$^4$He稀释致冷的连续运转,代替绝热去磁在许多研究领域得到应用. 我们将在§4.4介绍$^3$He-$^4$He的相图,在§9.8介绍$^3$He/$^4$He稀释致冷的原理.

20世纪80年代发展了一种新的致冷方法——激光致冷,应用这方法在20世纪90年代中期获得了低至170 nK的低温. 我们将在§10.5对激光致冷作初步的介绍.

## 习　题

2.1　温度维持为25 ℃,压强在0至1 000 $p_n$之间,测得水的实验数据如下:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (4.5\times10^{-3} + 1.4\times10^{-6}p)\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

若在25 ℃的恒温下将水从1 $p_n$加压至1 000 $p_n$,求水的熵增和从外界吸收的热量.

[答:
$$\Delta S = -0.527\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$Q = -157\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$]

2.2　已知在体积保持不变时,一气体的压强正比于其绝对温度. 试证明在温度保持不变时,该气体的熵随体积而增加.

2.3　设一物质的物态方程具有以下的形式:

① Lounasmaa, D. V., *Phys. Today*, *Vol* 42, 10, 1989, p. 26-33.

$$p=f(v)T$$

试证明其内能与体积无关.

2.4　求证:(i) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H<0$;(ii) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U>0$.

2.5　已知$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$,求证$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$.

2.6　试证明一个均匀物体在准静态等压过程中熵随体积的增减取决于等压下温度随体积的增减.

2.7　试证明在相同的压强降落下,气体在准静态绝热膨胀中的温度降落大于在节流过程中的温度降落.

$\left[\text{提示:证明}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H>0.\right]$

2.8　实验发现,一气体的压强 $p$ 与比体积 $v$ 的乘积及内能密度 $u$ 都只是温度 $T$ 的函数,即

$$pv=f(T),u=u(T)$$

试根据热力学理论,讨论该气体的物态方程可能具有什么形式.

[答:$pv=CT$,其中 $C$ 是一个常数.]

2.9　证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V,\quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

并由此导出

$$C_V=C_V^0+T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V\mathrm{d}V$$

$$C_p=C_p^0-T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p\mathrm{d}p$$

根据以上两式证明,理想气体的定容热容量和定压热容量只是温度 $T$ 的函数.

2.10　证明范氏气体的定容热容量只是温度 $T$ 的函数,与比体积无关.

2.11　证明理想气体的摩尔自由能可以表为

$$F_m=\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}-T\int\frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T-R\ln V_m-TS_{m0}$$

$$=-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}-TS_{m0}-R\ln V_m$$

2.12 求范氏气体的特性函数 $F_m$，并导出其它的热力学函数.

〔提示：$V\to\infty$ 时范氏气体趋于理想气体.〕

2.13 试证明范氏气体的摩尔定压热容量与定容热容量之差为

$$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=\frac{R}{1-\dfrac{2a(V_{\mathrm{m}}-b)^2}{V_{\mathrm{m}}^3RT}}$$

2.14 一弹簧在恒温下的恢复力 $X$ 与其伸长 $x$ 成正比，即 $X=-Ax$. 今忽略弹簧的热膨胀，试证明弹簧的自由能 $F$、熵 $S$ 和内能 $U$ 的表达式分别为

$$F(T,x)=F(T,0)+\frac{1}{2}Ax^2$$

$$S(T,x)=S(T,0)-\frac{x^2}{2}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}$$

$$U(T,x)=U(T,0)+\frac{1}{2}\left(A-T\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)x^2$$

2.15 承前 1.5 和 1.8 题. 试求将理想弹性体等温可逆地由 $L_0$ 拉长至 $2L_0$ 时所吸的热和内能的变化.

$$\left[\text{答：}Q=-bTL_0\left(1-\frac{5}{2}\alpha_0T\right)\right.$$

$$\left.\Delta U=\frac{5}{2}bT^2L_0\alpha_0\right]$$

2.16 承 2.15 题. 试求该弹性体在可逆绝热过程中温度随长度的变化.

$$\left[\text{答：}\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S=\frac{bT}{C_L}\left[\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)-\alpha_0T\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)\right]\right]$$

2.17 X 射线衍射实验发现，橡皮带未被拉紧时具有无定型结构，当受张力而被拉伸时，具有晶形结构. 这一事实表明橡皮带具有大的分子链. (a) 试讨论橡皮带在等温过程中被拉伸时它的熵是增加还是减少；(b) 试证明它的膨胀系数 $\alpha=\dfrac{1}{L}\left(\dfrac{\partial L}{\partial T}\right)_F$ 是负的.

2.18 假设太阳是黑体，根据下列数据求太阳表面的温度.

单位时间内投射到地球大气层外单位面积上的太阳辐射能量为 $1.35\times10^3\ \mathrm{J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$（该值称为太阳常数），太阳的半径为 $6.955\times10^8\ \mathrm{m}$，太阳与地球的平均距离为 $1.495\times10^{11}\ \mathrm{m}$.

〔答：5 760 K〕

2.19　计算热辐射在等温过程中体积由 $V_1$ 变到 $V_2$ 时所吸收的热量.

$\left[答:Q=\frac{4}{3}aT^4(V_2-V_1)\right]$

2.20　试讨论以平衡辐射为工作物质的卡诺循环,计算其效率.

$\left[答:\eta=1-\frac{T_2}{T_1}\right]$

2.21　如图 2.7 所示,电介质的介电常量 $\varepsilon(T)=\frac{\mathscr{D}}{\mathscr{E}}$ 与温度有关.试求电路为闭路时电介质的热容量与充电后再令电路断开后的热容量之差.

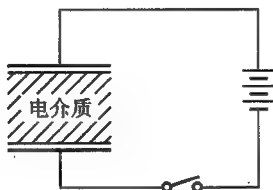



图　2.7

$\left[答:C_{\mathscr{E}}-C_{\mathscr{D}}=T\frac{\mathscr{D}^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)^2\right]$

2.22　已知顺磁物质的磁化强度 $\mathscr{M}$ 为

$$\mathscr{M}=\frac{C}{T}\mathscr{H}(居里定律)$$

若维持物质的温度不变,使磁场由 0 增至 $\mathscr{H}$,求磁化热.

$\left[答:Q=-\frac{CV}{T}\frac{\mu_0\mathscr{H}^2}{2}\right]$

2.23　已知超导体的磁感应强度 $\mathscr{B}=\mu_0(\mathscr{H}+\mathscr{M})=0$,求证:

(i) $C_{\mathscr{M}}$ 与 $\mathscr{M}$ 无关,只是 $T$ 的函数,其中 $C_{\mathscr{M}}$ 是在磁化强度 $\mathscr{M}$ 保持不变时的热容量.

(ii) $U=\int C_{\mathscr{M}}dT-\frac{\mu_0\mathscr{M}^2}{2}+U_0$

(iii) $S=\int\frac{C_{\mathscr{M}}}{T}dT+S_0$

2.24　实验测得顺磁介质的磁化率 $\chi(T)$.如果忽略其体积的变化,试

求特性函数 $f(\mathscr{M},T)$，并导出内能和熵.

$$\left[\text{答}:f=\frac{\mu_0}{2\chi}\mathscr{M}^2+f_0(T)\right.$$

$$S=\frac{\mu_0\mathscr{M}^2}{2\chi^2}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T}+S_0$$

$$\left.U=\frac{\mu_0}{2\chi}\mathscr{M}^2+\frac{\mu_0\mathscr{M}^2}{2\chi^2}\cdot T\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T}+U_0\right]$$

# 第三章　单元系的相变

## §3.1　热动平衡判据

本章和第四章将讨论相变和化学变化问题.作为基础,本节讲述如何判定一个系统的平衡状态.

§1.16 根据热力学第二定律证明了熵增加原理.熵增加原理指出,孤立系统的熵永不减少.孤立系统中发生的任何宏观过程,包括趋向平衡的过程,都朝着使系统的熵增加的方向进行.如果孤立系统已经达到了熵为极大的状态,就不可能再发生任何宏观的变化,系统就达到了平衡态.我们可以利用熵函数这一性质来判定孤立系统的平衡态.这称为熵判据.

为了判定孤立系统的某一状态是否为平衡态,可以设想系统围绕该状态发生各种可能的虚变动,而比较由此引起的熵变.所谓虚变动是理论上假想的、满足外加约束条件的各种可能的变动,与力学上的虚位移相当.在应用数学方法求各种可能的虚变动所引起的熵变时,外加约束条件(现在是孤立系条件)需要用函数形式表示.孤立系与其它物体既没有热量的交换,也没有功的交换.如果只有体积变化功,孤立系条件相当于体积不变和内能不变.在体积和内能保持不变的情形下,如果围绕某一状态发生的各种可能的虚变动引起的熵变 $\Delta S<0$,该状态的熵就具有极大值,是稳定的平衡状态.如果围绕某一状态发生的某些可能的虚变动引起系统的熵变 $\Delta S=0$,该状态是中性平衡状态.我们在后面会看到中性平衡的例子.

因此孤立系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta S<0 \tag{3.1.1}$$

将 $S$ 作泰勒展开.准确到二级,有

$$\Delta S=\delta S+\frac{1}{2}\delta^2 S \tag{3.1.2}$$

根据数学上熟知的结果,当熵函数的一级微分 $\delta S=0$ 时,熵函数有极值;当熵函数的一级微分 $\delta S=0$,二级微分 $\delta^2 S<0$ 时,熵函数有极大值.由 $\delta S=0$ 可以得到平衡条件,由 $\delta^2 S<0$ 可以得到平衡的稳定性条件.如果熵函数的极大不止一个,则其中最大的极大相应于稳定平衡,其它较小的极大相应于亚稳平衡.亚稳平衡是这样一种平衡,它对于无穷小的变动是稳定的,对于有限大的变动则是不稳定的.如果发生较大的涨落或者通过某种触发作用,系统就可能由亚稳平衡状态过渡到更加稳定(熵更大)的平衡状态.

熵判据是基本的平衡判据.它虽然只适用于孤立系统,但只要把参与变化的全部物体都包括在系统之内,原则上可以对各种热动平衡问题作出回答.不过在实际应用上,对于某些经常遇到的物理条件引入其它判据是更为方便的.

在§1.18 中讲过,在等温等容条件下,系统的自由能永不增加;在等温等压条件下,系统的吉布斯函数永不增加.可以根据自由能或吉布斯函数的上述性质,对等温等容系统或等温等压系统进行判断,称为自由能判据和吉布斯函数判据.

通过类似的分析可以知道,等温等容系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta F>0. \tag{3.1.3}$$

将 $F$ 作泰勒展开,准确到二级,有

$$\Delta F=\delta F+\frac{1}{2}\delta^2 F \tag{3.1.4}$$

由 $\delta F=0$ 和 $\delta^2 F>0$ 可以确定平衡条件和平衡的稳定性条件.

等温等压系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta G > 0 \tag{3.1.5}$$

将 $G$ 作泰勒展开,准确到二级,有

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G \tag{3.1.6}$$

由 $\delta G = 0$ 和 $\delta^2 G > 0$ 可以确定平衡条件和平衡的稳定性条件.

类似地,对于等温等容和等温等压系统,也可能出现亚稳平衡或中性平衡等情况.

除了熵、自由能和吉布斯函数判据以外,还可以根据其它热力学函数的性质(参阅习题 3.1)进行判断.例如,根据在熵和体积不变的条件下,系统的内能永不增加的性质,可以得到内能判据.

作为热动平衡判据的应用,我们讨论均匀系统的热动平衡条件和平衡的稳定性条件.

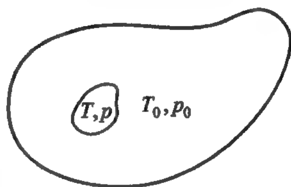



图 3.1

设有一个孤立的均匀系统,考虑系统中任意一个小部分(图 3.1).这部分虽小,但仍含有大量的微观粒子,可以看作一个宏观系统.我们把这小部分称作子系统,而把系统的其它部分看作子系统的媒质.以不带下标的量表示子系统的热力学量,带有下标 0 的量表示媒质的热力学量.例如 $T$、$p$ 和 $T_0$、$p_0$ 分别表示子系统和媒质的温度与压强.设想子系统发生一个虚变动,其内能和体积的变化分别为 $\delta U$ 和 $\delta V$.由于整个系统是孤立的,媒质的内能和体积应有相应的变化 $\delta U_0$ 和 $\delta V_0$,使

$$\begin{aligned} \delta U + \delta U_0 &= 0 \\ \delta V + \delta V_0 &= 0 \end{aligned} \tag{3.1.7}$$

熵是广延量,虚变动引起整个系统的熵变 $\Delta\tilde{S}$ 等于 $\Delta\tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0$.将 $S$ 和 $S_0$ 作泰勒展开,准确到二级,有

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S$$

$$\Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0$$

在稳定的平衡状态下，整个孤立系统的熵应取极大值．熵函数的极值要求

$$\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0 \tag{3.1.8}$$

根据热力学基本方程，

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{T}$$

$$\delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0 \delta V_0}{T_0}$$

将以上两式代入式(3.1.8)，并考虑到(3.1.7)，可得

$$\delta \tilde{S} = \delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right) = 0$$

因为在虚变动中 $\delta U$ 和 $\delta V$ 可以独立地改变，$\delta \tilde{S} = 0$ 要求

$$T = T_0, \quad p = p_0 \tag{3.1.9}$$

上式表明，达到平衡时子系统与媒质具有相同的温度和压强．如前所述，子系统是整个系统中任意的一个小部分，这意味着，达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的．

如果熵函数的二级微分是负的，即

$$\delta^2 \tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0 \tag{3.1.10}$$

则熵函数将具有极大值．由于媒质比子系统大得多（$V_0 \gg V$，$C_{V_0} \gg C_V$），当子系统发生变动，内能和体积有 $\delta U$ 和 $\delta V$ 的变化时，$|\delta^2 S_0| \ll |\delta^2 S|$（读者可自行证明）．因此，可以忽略 $\delta^2 S_0$，而将式(3.1.10)近似为

$$\delta^2 \tilde{S} \approx \delta^2 S < 0 \tag{3.1.11}$$

根据泰勒展开公式，(3.1.11)为

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\delta V)^2\right] < 0 \tag{3.1.12}$$

选 $T$、$V$ 为独立变量，通过导数变换可以将式(3.1.12)的二次型化为平方和，而有

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 < 0 \qquad (3.1.13)$$

如果要求 $\delta^2 S$ 对于各种可能的虚变动都小于零，应有

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \qquad (3.1.14)$$

式(3.1.14)是平衡的稳定性条件. 假如子系统的温度由于涨落或某种外界影响而略高于媒质，热量将从子系统传递到媒质. 根据平衡稳定性条件 $C_V > 0$，热量的传递将使子系统的温度降低，从而恢复平衡. 假如子系统的体积由于某种原因发生收缩，根据平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$，子系统的压强将增高而略高于媒质的压强，于是子系统膨胀而恢复平衡. 这就是说，如果平衡稳定性条件得到满足，当系统对平衡发生某种偏离时，系统中将会自发产生相应的过程，以恢复系统的平衡.

平衡的稳定性条件既适用于均匀系统的任何部分，显然也适用于整个均匀系统. 这就是说，式(3.1.14)对于整个均匀系统也是适用的.

## §3.2　开系的热力学基本方程

在讲述如何判定系统的平衡状态以后，在本章中我们将讨论单元系的相变问题.

单元系指化学上纯的物质系统，它只含一种化学组分(一个组元). 在 §1.1 中说过，如果一个系统不是均匀的，但可以分为若干个均匀的部分，该系统称为复相系. 例如，水和水蒸气共存构成一个单元两相系，水为一个相，水蒸气为另一个相. 冰、水和水蒸气共存构成一个单元三相系，冰、水和水蒸气各为一个相.

在§1.1中讲过,在热力学中需要用四类参量来描述一个均匀系统的平衡状态,均匀系统的热力学函数可以表达为这四类参量的函数.对于复相系中的每一个相,也需要用四类参量来描述它的平衡态,各相的热力学函数可以表达为各自参量的函数.但是,这里有两点很重要的区别.第一,以前所讨论的均匀系都是闭系,它的物质的量是不变的.现在物质可以由一相变到另一相,一个相的质量或摩尔数是可变的,是一个开系.第二,整个复相系要处于平衡,必须满足一定的平衡条件,各相的状态参量不完全是独立的变量.本节先讨论开系的热力学方程,复相系的平衡条件将在下节讨论.

先考虑吉布斯函数.根据(2.1.4)式,吉布斯函数的全微分为

$$dG = -SdT + Vdp \tag{3.2.1}$$

上式适用于物质的量不发生变化的情况.它给出在系统的两个邻近的平衡态,其吉布斯函数之差与温度、压强之差的关系.吉布斯函数是一个广延量.当物质的量发生变化时,吉布斯函数显然也将发生变化.所以对于开系,式(3.2.1)应推广为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \tag{3.2.2}$$

式中右方第三项代表由于物质的量改变了 $dn$ 所引起的吉布斯函数的改变.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{3.2.3}$$

称为化学势.它等于在温度和压强保持不变的条件下,增加1 mol物质时吉布斯函数的改变.

由于吉布斯函数是广延量,系统的吉布斯函数等于物质的量 $n$ 与摩尔吉布斯函数 $G_m(T,p)$ 之积:

$$G(T,p,n) = nG_m(T,p) \tag{3.2.4}$$

因此

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m \tag{3.2.5}$$

这就是说,化学势 $\mu$ 等于摩尔吉布斯函数.这个结论适用于单元系.对于含有多种化学组分的系统,其化学势将在第四章中讨论.

由式(3.2.2)可知,$G$ 是以 $T$、$p$、$n$ 为独立变量的特性函数.如果已知 $G(T,p,n)$,其它热力学量可以通过下列偏导数分别求得:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{3.2.6}$$

根据 $U = G + TS - pV$ 及式(3.2.2),容易求得内能的全微分为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{3.2.7}$$

式(3.2.7)就是开系的热力学基本方程.它是式(1.14.6)的推广.由式(3.2.7)可知,$U$ 是以 $S$、$V$、$n$ 为独立变量的特性函数.同理可以求得焓和自由能的全微分.

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{3.2.8}$$

$H$ 是以 $S$、$p$、$n$ 为独立变量的特性函数.

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{3.2.9}$$

$F$ 是以 $T$、$V$、$n$ 为独立变量的特性函数.

定义一个热力学函数

$$J = F - \mu n \tag{3.2.10}$$

称为巨热力势.它的全微分为

$$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu \tag{3.2.11}$$

$J$ 是以 $T$、$V$、$\mu$ 为独立变量的特性函数.如果已知 $J(T,V,\mu)$,其它热力学量可以通过下列偏导数分别求得:

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{3.2.12}$$

由式(3.2.10)知,巨热力势 $J$ 也可表为

$$J = F - G = -pV \tag{3.2.13}$$

## §3.3 单元系的复相平衡条件

现在讨论单元复相系达到平衡所要满足的条件.

考虑一个单元两相系,这个单元两相系构成一个孤立系统.我们用指标 $\alpha$ 和 $\beta$ 表示两个相,用 $U^\alpha$、$V^\alpha$、$n^\alpha$ 和 $U^\beta$、$V^\beta$、$n^\beta$ 分别表示 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的内能、体积和物质的量.整个系统既然是孤立系统,它的总内能、总体积和总物质的量应是恒定的,即

$$\begin{aligned} U^\alpha + U^\beta &= \text{常量} \\ V^\alpha + V^\beta &= \text{常量} \\ n^\alpha + n^\beta &= \text{常量} \end{aligned} \tag{3.3.1}$$

设想系统发生一个虚变动.在虚变动中 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的内能、体积和物质的量分别发生虚变动 $\delta U^\alpha$、$\delta V^\alpha$、$\delta n^\alpha$ 和 $\delta U^\beta$、$\delta V^\beta$、$\delta n^\beta$.孤立系条件要求

$$\begin{aligned} \delta U^\alpha + \delta U^\beta &= 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta &= 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta &= 0 \end{aligned} \tag{3.3.2}$$

由式(3.2.7)知两相的熵变分别为

$$\begin{aligned} \delta S^\alpha &= \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha} \\ \delta S^\beta &= \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta} \end{aligned} \tag{3.3.3}$$

根据熵的广延性质,整个系统的熵变是

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \delta U^\alpha \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) \\ &\quad - \delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) \end{aligned} \tag{3.3.4}$$

其中应用了式(3.3.2).整个系统达到平衡时,总熵有极大值,必有

$$\delta S = 0$$

因为式(3.3.4)中的 $\delta U^{\alpha}$、$\delta V^{\alpha}$、$\delta n^{\alpha}$ 是可以独立改变的，$\delta S=0$ 要求

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^{\alpha}}-\frac{1}{T^{\beta}}&=0 \\ \frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}&=0 \\ \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}&=0 \end{aligned} \tag{3.3.5}$$

即

$$\begin{aligned} T^{\alpha}&=T^{\beta} \quad (\text{热平衡条件}) \\ p^{\alpha}&=p^{\beta} \quad (\text{力学平衡条件}) \\ \mu^{\alpha}&=\mu^{\beta} \quad (\text{相变平衡条件}) \end{aligned} \tag{3.3.6}$$

式(3.3.6)指出，整个系统达到平衡时，两相的温度、压强和化学势必须分别相等. 这就是单元复相系达到平衡所要满足的平衡条件.

如果平衡条件未能满足，复相系将发生变化，变化是朝着熵增加的方向进行的. 如果热平衡条件未能满足，变化将朝着 $\delta U^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}}-\frac{1}{T^{\beta}}\right)>0$ 的方向进行. 例如当 $T^{\alpha}>T^{\beta}$ 时，变化将朝着 $\delta U^{\alpha}<0$ 的方向进行，即能量将从高温的相传递到低温的相去.

在热平衡条件已经满足的情形下，如果力学平衡条件未能满足，变化将朝着 $\delta V^{\alpha}\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right)>0$ 的方向进行. 例如，当 $p^{\alpha}>p^{\beta}$ 时，变化将朝着 $\delta V^{\alpha}>0$ 的方向进行，即压强大的相将膨胀，压强小的相将被压缩.

在热平衡条件已经满足的情形下，如果相变平衡条件未能满足，变化将朝着 $-\delta n^{\alpha}\left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}\right)>0$ 的方向进行. 例如，当 $\mu^{\alpha}>\mu^{\beta}$ 时，变化将朝着 $\delta n^{\alpha}<0$ 的方向进行，即物质将由化学势高的相转移到化学势低的相去. 这是 $\mu$ 被称为化学势的原因.

# §3.4 单元复相系的平衡性质

实验指出,在不同的温度和压强范围,一个单元系可以分别处在气相、液相或固相.有些物质的固相还可以具有不同的晶格结构,不同的晶格结构也是不同的相.用温度和压强作为直角坐标可以画出单元系的相图.图 3.2 是单元系相图的示意图.三条曲线将图分为三个区域,分别是固相、液相和气相单相存在的温度和压强

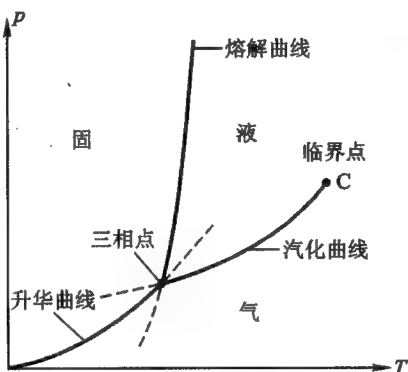



图 3.2

范围.在各自的区域内,温度和压强可以独立改变,分开液相区域和气相区域的曲线名为汽化线,其温度和压强间存在一定的函数关系.在汽化线上,液、气两相可以平衡共存,是液相和气相的两相平衡曲线.汽化线有一终点 C,温度高于 C 点的温度时,液相即不存在,因而汽化线也不存在.C 点称为临界点.相应的温度和压强称为临界温度和临界压强.例如,水的临界温度是 647.05 K,临界压强是 $22.09\times10^{6}$ Pa.分开固相和液相区域的曲线称为熔解线,分开固相和气相区域的曲线称为升华线.它们分别是固相和液相、固相和气相的两相平衡曲线.汽化线、熔解线和升华线交于一点,

名为三相点．在三相点，固、液、气三相可以平衡共存．三相点的温度和压强是确定的．例如，水的三相点温度为 273.16 K，压强为 610.9 Pa．图 3.3 是水的相图，其中左方的图是高压下冰的相图，画出高压下八种不同的冰．没有画上气相的原因是压强的单位太大，把气相挤到 $T$ 轴去了．右方的图用不同的压强单位画出气、液两相的相图．

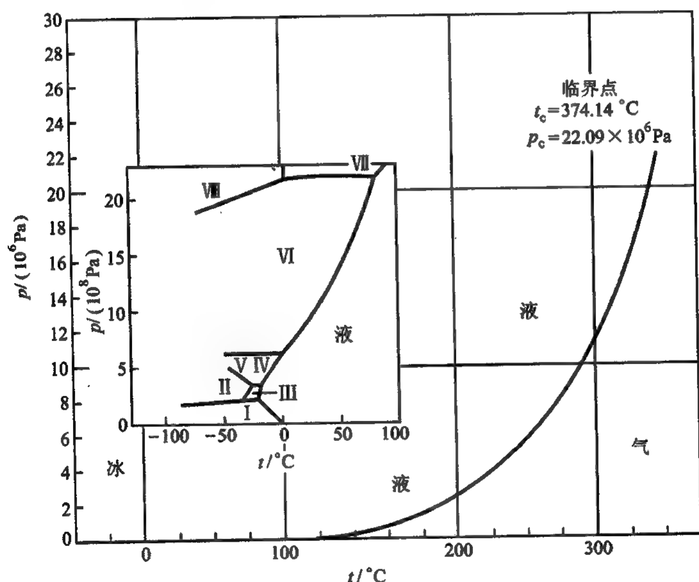



图 3.3

我们以液－气两相的转变为例说明由一相到另一相的转变过程．如图 3.4 所示，设系统开始处在由点 1 所代表的气相，压强为 $p$，温度为 $T$．如果维持温度不变，缓慢地增加外界的压强，系统的体积将被压缩，压强则相应增大以维持其与外界的平衡．这样，系统的状态沿直线 1—2 变化，直到与汽化线相交于点 2，这时开始有液体凝结，并放出热量（相变潜热）．在点 2，气、液两相平衡共

存.如果系统放出的热量不断被外界吸收,物质将不断地由气相转变为液相,而保持其温度和压强不变.直到系统全部转变为液相后,如果仍保持温度不变而增加外界的压强,系统的压强将相应地增大,其状态沿直线 2—3 变化.

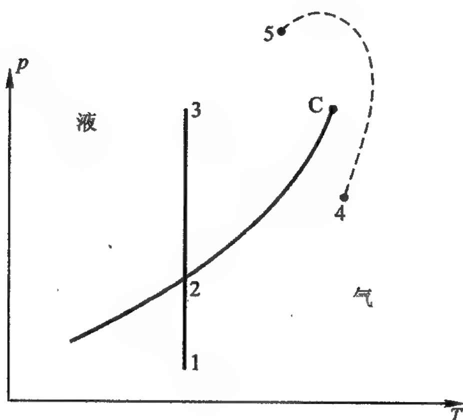



图　3.4

现在根据热力学理论对单元系的相图加以解释.在§3.1 中说过,在一定的温度和压强下,系统的平衡状态是其吉布斯函数最小的状态,各相的化学势是其温度和压强的确定的函数.如果在某一温度和压强范围内,$\alpha$ 相的化学势 $\mu^{\alpha}(T,p)$较其它相的化学势为低,系统将以 $\alpha$ 相单独存在.这个温度和压强范围就是 $\alpha$ 相的单相区域.在这个区域内温度和压强是独立的状态参量.

单元系两相平衡共存时,必须满足§3.3 中所讲的热平衡条件、力学平衡条件和相变平衡条件:

$$\begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = T \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} = p \\ \mu^{\alpha}(T,p) &= \mu^{\beta}(T,p) \end{aligned} \tag{3.4.1}$$

式(3.4.1)给出两相平衡共存时压强与温度的关系，就是两相平衡曲线的方程式.在平衡曲线上，温度和压强两个参量中只有一个可以独立改变.由于在平衡曲线上两相的化学势相等，两相以任意比例共存，整个系统的吉布斯函数都是相等的.这就是§3.1所说的中性平衡的例子.当系统缓慢地从外界吸收或放出热量时，物质将由一相转变到另一相而始终保持在平衡态，称为平衡相变.

单元系三相共存时，三相的温度、压强和化学势都必须相等.即

$$
\begin{aligned}
&T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T \\
&p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = p \\
&\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)
\end{aligned}
\tag{3.4.2}
$$

三相点的温度和压强由式(3.4.2)确定.

如果已知两相的化学势的表达式，由(3.4.1)式即可确定相图的两相平衡曲线.由于缺乏化学势的全部知识，实际上相图上的平衡曲线是由实验直接测定的.不过，根据热力学理论可以求出两相平衡曲线的斜率.设$(T, p)$和$(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p)$是两相平衡曲线上邻近的两点，如图3.5所示.在这两点上，两相的化学势都相等：

$$
\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)
$$

$$
\mu^{\alpha}(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) = \mu^{\beta}(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p)
$$

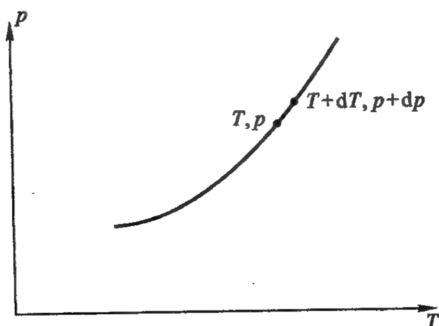



图 3.5

两式相减，得

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \tag{3.4.3}$$

式(3.4.3)表示，当沿着平衡曲线由$(T,p)$变到$(T+dT,p+dp)$时，两相的化学势的变化相等.化学势的全微分为

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

其中 $S_m$ 和 $V_m$ 分别是摩尔熵和摩尔体积.代入式(3.4.3)得

$$-S_m^{\alpha}dT + V_m^{\alpha}dp = -S_m^{\beta}dT + V_m^{\beta}dp$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} \tag{3.4.4}$$

以 $L$ 表示 1 mol 物质由 $\alpha$ 相转变到 $\beta$ 相时所吸收的相变潜热，因为相变时物质的温度不变，由式(1.14.3)得

$$L = T(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) \tag{3.4.5}$$

代入式(3.4.4)得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})} \tag{3.4.6}$$

式(3.4.6)称为克拉珀龙方程.它给出两相平衡曲线的斜率.克拉珀龙方程与实验结果符合得很好，为热力学的正确性提供了一个直接的实验验证.

以冰的熔点随压强的变化为例.在 1 $p_n$ 下冰的熔点为 273.15 K，此时冰的熔解热为 $L = 3.35\times10^5\ J\cdot Kg^{-1}$，冰的比体积为 $v^{\alpha} = 1.0907\times10^{-3}\ m^3\cdot kg^{-1}$，水的比体积为 $v^{\beta} = 1.00013\times10^{-3} m^3\cdot kg^{-1}$，代入式(3.4.6)可算得

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273.2\ K\times0.0906\times10^{-3}m^3\cdot kg^{-1}}{3.35\times10^5\ J\cdot kg^{-1}}$$
$$= -0.742\times10^{-7}K\cdot Pa^{-1} = -0.00752\ K\cdot p_n^{-1}$$

这个结果与实验观测值$\frac{dT}{dp} = -0.0075\ K\cdot p_n^{-1}$ 符合.

再以水的沸点随压强的变化为例.在 1 $p_n$ 下，水的沸点为

373.15 K. 此时,水的汽化热为 $L=2.257\times10^6\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}}$,水的比体积 $v^\alpha=1.043\times10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,水蒸气的比体积为 $v^\beta=1673\times10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$. 代入式(3.4.6)可算得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{2.257\times10^6\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}}}{373.2\,\mathrm{K}\times1673\times10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}}$$
$$=3.62\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot K^{-1}}=0.0357\,p_n\cdot\mathrm{K^{-1}}$$

这个结果与实验观测值 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=0.0356\,p_n\cdot\mathrm{K^{-1}}$ 吻合.

当物质发生熔解、蒸发或升华时,通常比体积增大,且相变潜热是正的(混乱度增加因而比熵增加). 因此平衡曲线的斜率 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ 通常是正的. 不过在某些情形下,熔解曲线具有负的斜率. 例如冰熔解时比体积变小,因而熔解曲线的斜率 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ 是负的. $^3\mathrm{He}$ 熔解时比体积增大,但在 0.3 K 以下,固相的比熵大于液相,也使熔解曲线具有负的斜率,如图 3.6 所示.

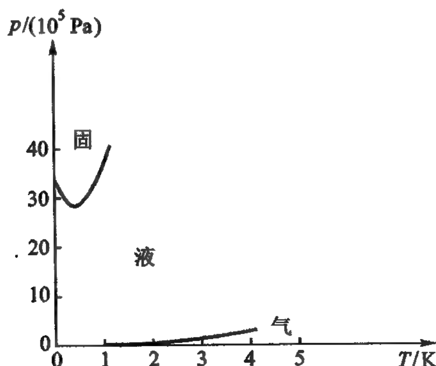



图 3.6

由克拉珀龙方程可以推导蒸气压方程. 与凝聚相(液相或固相)达到平衡的蒸气称为饱和蒸气. 由于两相平衡时压强与温度间

存在一定的关系,饱和蒸气的压强是温度的函数.描述饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程.以 $\alpha$ 相表示凝聚相,β 相表示气相.凝聚相的摩尔体积远小于气相的摩尔体积.如果在式(3.4.6)中略去 $V_m^\alpha$,并把气相看作理想气体 $pV_m^\beta = RT$,式(3.4.6)可简化为

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{RT^2} \tag{3.4.7}$$

如果更进一步近似地认为相变潜热与温度无关(这个近似是十分粗糙的),就可以将上式积分得

$$\ln p = -\frac{L}{RT}+A \tag{3.4.8}$$

式(3.4.8)是蒸气压方程的近似表达式.关于蒸气压方程的进一步讨论可以参阅本章习题.

## §3.5　临界点和气液两相的转变

在§3.4中我们用温度和压强为坐标画出了单元系的相图.图中的汽化线是液、气两相的平衡曲线.汽化线终止于临界点.在本节中我们再用 $p-V$ 图的等温线分析液、气两相的转变,可以更清楚地显示出其中的某些特性.

图3.7是安住斯于1869年得到的二氧化碳在高温下的等温线.在临界温度31.1 ℃以上,等温线的形状与玻意耳定律给出的双曲线近似,是气相的等温线.在临界温度以下,等温线包括三段.左边的一段几乎与 $p$ 轴平行(其压缩系数很小),代表液相.右边的一段代表气相.中间的一段是与 $v$ 轴平行的直线.在§3.4中说过,两相共存时,在一定的温度下,压强是一定的,因此这一段代表液、气共存的状态.对于单位质量的物质,这段直线左端的横坐标就是液相的比体积 $v_l$.右端的横坐标是气相的比体积 $v_g$.直线中体积为 $v$ 的一点,相应的液相比例 $x$ 和气相比例 $1-x$ 由下式给

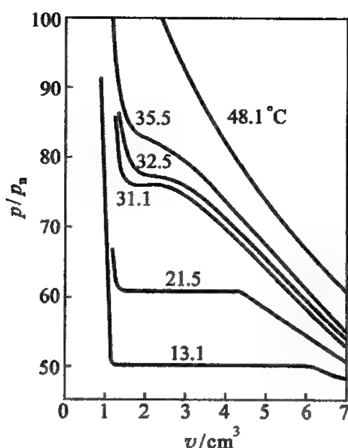



图 3.7

出：

$$v = xv_1 + (1 - x)v_g \tag{3.5.1}$$

等温线中的水平段随温度的升高而缩短，说明液、气两相的比容随温度升高而接近. 当温度达到某一极限温度时，水平段的左右端重合. 这时两相的比体积相等，两相的其它差别也不再存在，物质处在液、气不分的状态. 这一极限温度就是临界温度 $T_c$，相应的压强是临界压强 $p_c$. 在温度为 $T_c$ 的等温线上，压强小于 $p_c$ 时物质处在气相；压强高于 $p_c$ 时物质处在液气不分的状态. 当温度高于 $T_c$ 时，无论处在多大的压强下，物质都处于气态，液态不可能存在. 由于有了临界点，我们可以像图 3.4 中的 4—5 线那样绕过临界点，使气相连续地转变为液相而不必经过气、液两相共存的阶段. 由上面的讨论可知，临界等温线在临界点的切线是水平的，即 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$.

范德瓦耳斯在 1873 年根据他的方程讨论了液、气两相转变和临界点问题. 对于 1 mol 物质，范氏方程是

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT \tag{3.5.2}$$

图 3.8 画出了范氏方程的等温线. 比较图 3.7 和图 3.8,可以看出

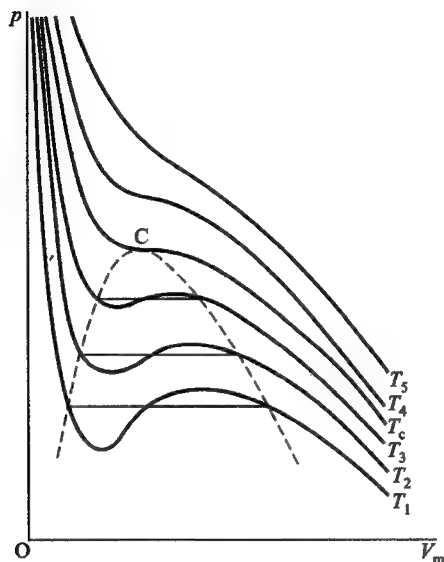



图　3.8

范氏气体的等温线与实际观测到的等温线很相像. 不过在温度低于 $T_c$ 时,范氏气体的等温线在 $p_1 < p < p_2$ 的范围. 对应于一个 $p$ 值有三个可能的 $V_m$ 值,如图 3.9 所示. 当然,在 $V_{m1} < V_m < V_{m2}$ 的范围内,$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$. 由于不满足平衡稳定性条件的要求,这些状态是不能实现的. 现在我们根据吉布斯函数最小的要求,讨论在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内,在给定的 $T$、$p$ 下,什么状态是稳定的平衡状态.

化学势的全微分是

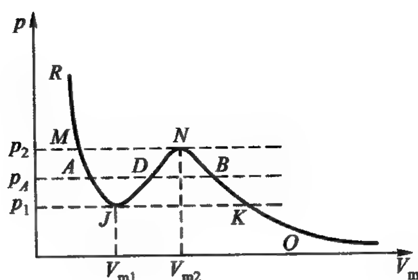



图 3.9

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \tag{3.5.3}$$

由此可知,等温线上压强为 $p$ 与压强为 $p_0$ 的两个状态的化学势之差为

$$\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^{p} V_m dp \tag{3.5.4}$$

积分(3.5.4)等于在图 3.9 中等温线与 $p$ 轴之间由 $p_0$ 到 $p$ 的面积.由图 3.9 可以看出,当式(3.5.4)的积分下限固定为 $O$ 点的压强 $p_0$ 而沿等温线积分时,积分的数值由 $O$ 点出发后增加,到 $N$ 点减少,到 $J$ 点后又再次增加.因此在温度保持为恒定时,$\mu$ 随 $p$ 的改变如图 3.10 所示.图 3.10 中 $O$、$K$、$B$、$N$、$J$、$A$、$M$、$R$ 各点分别与图 3.9 中各点相应.其中 $A$、$B$ 两点在图 3.10 中重合,说明 $A$、$B$ 两态的 $\mu$ 值相等.从图 3.10 可以看出,在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内,对应于一个 $p$ 值,$\mu$ 有三个可能的值.这与图 3.9 中在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内,对应于一个 $p$ 值有三个可能的 $v$ 值是相应的.根据吉布斯函数判据,在给定的 $T$、$p$ 下,平衡态的吉布斯函数最小,因此线段 $OKBAMR$ 上各点代表系统的稳定平衡状态.

在 $B$ 点物质全部处在气态,在 $A$ 点物质全部处在液态.$B$ 点和 $A$ 点的 $\mu$ 值相等,正是在等温线的温度和 $A$、$B$ 两点的压强下气、液两相的相变平衡条件.$A$、$B$ 两态既然满足条件

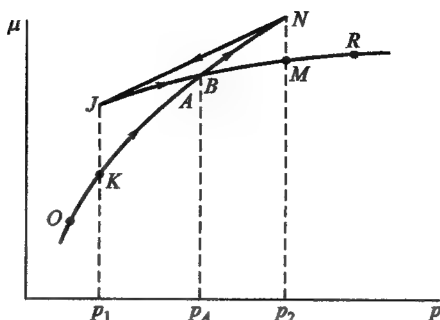



图 3.10

$$\mu_A = \mu_B$$

由图 3.9 可以看出,这相当于积分

$$\int_{BNDJA} V_m \mathrm{d}p = 0$$

或

$$\text{面积}(BND) = \text{面积}(DJA) \tag{3.5.5}$$

这就是说,$A$、$B$ 两点在图 3.9 中的位置可以由条件(3.5.5)确定,称为麦克斯韦等面积法则. 根据等面积法则,将范氏气体等温线中的 $BNDJA$ 段换为直线 $BA$ 就与图 3.7 中的实测等温线相符了.

前面说过,线段 $JDN$ 上的状态不满足平衡稳定性要求,从图 3.10 还可以看出,在给定的温度和压强下,在线段 $JDN$ 上的状态,其吉布斯函数最大. 根据吉布斯函数判据也可知道,这些状态是不可能实现的. 线段 $BN$ 和 $AJ$ 上的状态,满足平衡稳定性要求,其吉布斯函数也较小,其中靠近 $B$ 点和 $A$ 点的一段,在实验上是可以观察到的,它们分别相应于过饱和蒸气和过热液体. 过饱和蒸气和过热液体属于亚稳平衡态. 我们将在 §3.6 中讨论在什么条件下可能出现过饱和蒸气和过热液体.

在等温线上的极大点 $N$,有 $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0$, $\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T < 0$;在极

小点 $J$,有 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=0,\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T>0$. 随着温度的升高,极大点与极小点逐渐靠近. 达到临界温度 $T_c$ 时,这两点重合,并形成拐点. 因此临界点的温度 $T_c$ 和压强 $p_c$ 满足方程:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T=0 \tag{3.5.6}$$

将范氏方程代入,可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=-\frac{RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3}=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T=\frac{2RT}{(V_m-b)^3}-\frac{6a}{V_m^4}=0$$

再加上范氏方程本身共三个方程,可以把临界点的温度 $T_c$、压强 $p_c$ 和体积 $V_{mc}$ 定出来. 结果是:

$$T_c=\frac{8a}{27Rb}, \quad p_c=\frac{a}{27b^2}, \quad V_{mc}=3b$$

$T_c$、$p_c$ 和 $V_{mc}$ 之间存在以下关系:

$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}}=\frac{8}{3}=2.667 \tag{3.5.7}$$

这一量纲为 1 的比值叫做临界系数. 根据范氏方程,临界系数对各种气(液)体应相同. 实测的结果,临界系数的数值如下: He 3.28, $H_2$ 3.27, Ne 3.43, Ar 3.42, $O_2$ 3.42, $CO_2$ 3.65, $H_2O$ 4.37.

引进新的变量:

$$t^*=\frac{T}{T_c}, \quad p^*=\frac{p}{p_c}, \quad v^*=\frac{V_m}{V_{mc}}$$

分别称为对比温度、对比压强和对比体积,可将范氏方程化为

$$\left(p^*+\frac{3}{v^{*2}}\right)\left(v^*-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}t^* \tag{3.5.8}$$

上式称为范氏对比方程. 在这个方程中不含与具体物质性质有关的常数. 因此,如果采用对比变量,各种气(液)体的物态方程是完

全相同的.这个结果称为对应态定律.

## §3.6 液滴的形成

前面讨论两相平衡时没有考虑表面相的影响,适用于分界面为平面的情况.本节以液滴在蒸气中的形成为例,讨论表面相对相变过程的影响.

我们首先讨论在考虑表面相以后系统在达到平衡时所要满足的平衡条件.设液滴为 $\alpha$ 相,蒸气为 $\beta$ 相,表面为 $\gamma$ 相.根据 §3.2 和 §2.5 的讨论,三相的热力学基本方程分别为

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U^{\alpha} &= T^{\alpha}\mathrm{d}S^{\alpha} - p^{\alpha}\mathrm{d}V^{\alpha} + \mu^{\alpha}\mathrm{d}n^{\alpha} \\ \mathrm{d}U^{\beta} &= T^{\beta}\mathrm{d}S^{\beta} - p^{\beta}\mathrm{d}V^{\beta} + \mu^{\beta}\mathrm{d}n^{\beta} \\ \mathrm{d}U^{\gamma} &= T^{\gamma}\mathrm{d}S^{\gamma} + \sigma\mathrm{d}A \end{aligned} \tag{3.6.1}$$

在热力学中我们把表面理想化为几何面,因此表面相的物质的量 $n^{\gamma}=0$,在基本方程中不含 $\mathrm{d}n^{\gamma}$ 的项.

系统的热平衡条件为三相的温度相等,即

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} \tag{3.6.2}$$

假定热平衡条件已经满足,温度保持不变,我们用自由能判据推求系统的力学平衡条件和相变平衡条件.设想在温度和总体积保持不变的条件下,系统发生一个虚变动.在这虚变动中,三相的物质的量、体积和面积分别有 $\delta n^{\alpha}$、$\delta V^{\alpha}$;$\delta n^{\beta}$、$\delta V^{\beta}$;$\delta A$ 的变化.由于在虚变动中系统的总物质的量和总体积保持不变,应有

$$\begin{aligned} \delta n^{\alpha} + \delta n^{\beta} &= 0 \\ \delta V^{\alpha} + \delta V^{\beta} &= 0 \end{aligned} \tag{3.6.3}$$

在这虚变动中,三相自由能的变化分别为

$$\begin{aligned} \delta F^{\alpha} &= -p^{\alpha}\delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha} \\ \delta F^{\beta} &= -p^{\beta}\delta V^{\beta} + \mu^{\beta}\delta n^{\beta} \\ \delta F^{\gamma} &= \sigma\delta A \end{aligned} \tag{3.6.4}$$

在三相温度相等的条件下,整个系统的自由能是三相的自由能之

和，因此整个系统的自由能变化是

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta F^{\alpha} + \delta F^{\beta} + \delta F^{\gamma} \\ &= -(p^{\alpha} - p^{\beta})\delta V^{\alpha} + \sigma\delta A + (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})\delta n^{\alpha}\end{aligned} \tag{3.6.5}$$

其中用了式(3.6.3). 如果假定液滴是球形的，有

$$V^{\alpha} = \frac{4\pi}{3}r^3, A = 4\pi r^2$$

$$\delta V^{\alpha} = 4\pi r^2 \delta r, \delta A = 8\pi r \delta r$$

则式(3.6.5)可简化为

$$\delta F = -\left(p^{\alpha} - p^{\beta} - \frac{2\sigma}{r}\right)\delta V^{\alpha} + (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})\delta n^{\alpha}$$

根据自由能判据，在温度和总体积不变的条件下，平衡态的自由能最小，必有 $\delta F = 0$. 因为 $\delta V^{\alpha}$ 和 $\delta n^{\alpha}$ 是任意的，所以有

$$p^{\alpha} = p^{\beta} + \frac{2\sigma}{r} \tag{3.6.6}$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \tag{3.6.7}$$

式(3.6.6)是力学平衡条件. 它指出，由于表面张力有使液滴收缩的趋势，液滴的压强必须大于蒸气的压强才能维持力学平衡. 当 $r \to \infty$（相当于分界面为平面）时，式(3.6.6)给出 $p^{\alpha} = p^{\beta}$. 这就是说，当分界面为平面时，力学平衡条件是两相的压强相等.

式(3.6.7)指出，相变平衡条件仍然是两相的化学势相等. 但是必须注意，在式(3.6.7)两方的化学势中，压强 $p^{\alpha}$ 和 $p^{\beta}$ 满足(3.6.6)式，其数值是不同的. 假如式(3.6.7)不能满足，物质将由化学势高的相转变到化学势低的相去.

现在讨论液滴的形成问题. 我们首先讨论气液两相平衡时分界面为曲面的蒸气压强与分界面为平面的饱和蒸气压的关系. 当液面为平面时，力学平衡条件是两相的压强相等. 以 $p$ 表示这时两相的压强，相变平衡条件为

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) \tag{3.6.8}$$

上式确定了饱和蒸气压与温度的关系.

在液面为曲面的情形下，设气、液两相平衡时蒸气的压强为

$p'$.由式(3.6.6)知这时液滴的压强为 $p'+\frac{2\sigma}{r}$.相变平衡条件式(3.6.7)应为

$$\mu^{\alpha}\left(p'+\frac{2\sigma}{r},T\right)=\mu^{\beta}(p',T) \tag{3.6.9}$$

上式给出曲面上的平衡蒸气压强 $p'$与温度 $T$ 及曲面半径 $r$ 的关系.

现在讨论 $p'$与 $p$ 的关系.当压强改变时,液体的性质改变很小,我们可以将液滴的化学势 $\mu^{\alpha}$ 按压强展开,只取线性项,有

$$\begin{aligned}\mu^{\alpha}\left(p'+\frac{2\sigma}{r},T\right)&=\mu^{\alpha}(p,T)+\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial p}\\&=\mu^{\alpha}(p,T)+\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)v^{\alpha}\end{aligned} \tag{3.6.10}$$

如果把蒸气看成理想气体,根据式(2.4.15),蒸气的化学势为

$$\mu^{\beta}(p,T)=RT(\varphi+\ln p) \tag{3.6.11}$$

其中 $\varphi$ 是温度的函数.由式(3.6.11)得

$$\mu^{\beta}(p',T)=\mu^{\beta}(p,T)+RT\ln\frac{p'}{p} \tag{3.6.12}$$

将式(3.6.10)和(3.6.12)二式代入式(3.6.9),考虑到式(3.6.8)可得

$$\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)v^{\alpha}=RT\ln\frac{p'}{p} \tag{3.6.13}$$

在实际问题中,通常有 $p'-p\ll\frac{2\sigma}{r}$.在这种情形下,式(3.6.13)可近似为

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RTr} \tag{3.6.14}$$

现在以水滴为例对上述近似作一估算.在 $T=291$ K 时,水的表面张力系数 $\sigma=0.073\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,$v^{\alpha}=18.016\times10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$,代入式(3.6.14)得

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{1.087\times10^{-9}}{r}$$

或

$$\log\frac{p'}{p}=\frac{4.72\times10^{-10}}{r}$$

当 $r=10^{-7}\,\mathrm{m}$ 时，$\frac{p'}{p}=1.011$，但 $p=2.042\times10^{-3}\,\mathrm{Pa}$，可见 $p'-p\ll\frac{2\sigma}{r}$，说明略去式(3.6.13)中的 $p'-p$ 是容许的.

根据式(3.6.14)，可计算在各种不同的半径下水滴与蒸气达到平衡所需的蒸气压. 当 $r=10^{-7}\,\mathrm{m}$ 时，$\frac{p'}{p}=1.011$；当 $r=10^{-8}\,\mathrm{m}$ 时，$\frac{p'}{p}=1.115$；当 $r=10^{-9}\,\mathrm{m}$ 时，$\frac{p'}{p}=2.966$. 由此可知，当水滴愈小时，与水滴达到平衡所需的蒸气压强就愈高.

在一定的蒸气压强 $p'$ 下，与蒸气达到平衡的液滴半径 $r_c$ 为

$$r_c=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RT\ln\frac{p'}{p}} \tag{3.6.15}$$

$r_c$ 称为中肯半径. 由式(3.6.10)可以看出，对于 $r>r_c$ 的液滴，有 $\mu^{\alpha}<\mu^{\beta}$，因而液滴将继续凝结而增大，对于 $r<r_c$ 的液滴，有 $\mu^{\alpha}>\mu^{\beta}$，因而液滴将汽化而消失.

在蒸气中液体的凝结是通过先形成微小液滴然后逐渐生长的方式发生的，如果在蒸气中不存在凝结核(例如灰尘或带电微粒等等)，由涨落而形成的液滴往往过小，不能增大，因此在非常干净的蒸气中，蒸气的压强可以超过饱和蒸气压而不凝结，形成过饱和蒸气.

液体中的气泡可以同样考虑，如果仍然令 α 相表示液相，β 相表示气相，则在(3.6.6)和(3.6.14)二式中要将 $r$ 换成 $-r$. 将 $r$ 换成 $-r$ 后，由式(3.6.6)得

$$p^{\beta}=p^{\alpha}+\frac{2\sigma}{r} \tag{3.6.16}$$

式(3.6.16)指出，气泡内蒸气的压强必须大于液体的压强才能维

持力学平衡,将 $r$ 换成 $-r$ 后,由式(3.6.14)得

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RTr} \tag{3.6.17}$$

式(3.6.17)指出,为满足相变平衡条件,气泡内的压强必须小于同温度的饱和蒸气压.

根据(3.6.16)和(3.6.17)两式可以说明液体沸腾前的过热现象.液体沸腾时,液体内部有大量的气泡形成,使气液分界面大大增加,于是整个液体剧烈汽化.在一般情形下,液体中溶有空气.以这些既有的空气泡作核而形成的气泡具有足够大的半径.接近于分界面为平面的情形,只要气泡中的蒸气压等于液体的压强,即发生沸腾.如果液体中没有现存的空气泡作核,由涨落而形成的气泡半径很小.当达到正常沸点的温度,即饱和蒸气压 $p$ 等于液体的压强 $p^{\alpha}$ 时,力学平衡条件(3.6.16)要求气泡内的蒸气压强 $p^{\beta}$ 大于液体的压强即大于饱和蒸气压 $p$,而相变平衡条件(3.6.17)式又要求气泡内的蒸气压强 $p'$ 小于饱和蒸气压 $p$.因此在正常的沸点温度,(3.6.16)和(3.6.17)两式不可能同时满足.除非液体的温度高于正常的沸点,使相应的饱和蒸气压 $p$ 大于液体的压强 $p^{\alpha}$,式(3.6.16)和式(3.6.17)才可能同时满足.这就是形成过热液体的原因.

过饱和蒸气和过热液体等亚稳态的存在,使在液、气转变中存在一种特殊的不可逆过程,称为滞后过程.如图 3.11 所示,如果将气体等温压缩时预先防止气体凝结的可能性,气体的状态可以沿 $OKN$ 线变化,处在过饱和的亚稳态直到 $N$ 点而不凝结.当再行压缩时,由于不可能处在等温线上不稳定的 $NJ$ 段,气体将突然凝结,其状态由 $N$ 点突然转变到 $M$ 点.进一步压缩时,其状态将沿液相线 $MR$ 变化.当减压时,液相的状态将沿 $RMJ$ 线变化而不形成气相直到 $J$ 点,在 $J$ 点突然转变到气相.整个过程形成相变的滞后回线.回线 $NMJK$ 所围的面积等于在过程中所放出的热量,称为滞后热.

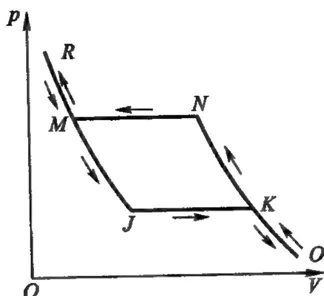



图 3.11

通过以上的讨论可以知道，在新相生成时表面相是起着重要作用的.

## §3.7 相变的分类

如前所述，固相、液相和气相之间的转变(包括固相不同晶格结构之间的同素异晶转变)存在相变潜热 $L=T(s^{(2)}-s^{(1)})$和体积突变 $\Delta v=v^{(2)}-v^{(1)}$，而且可能出现亚稳态. 自然界还存在另一类相变，在转变时既无潜热又无体积突变. 例如液－气通过临界点的转变、铁磁顺磁的转变、合金的有序无序转变、液 He Ⅰ 和 He Ⅱ 的转变、零磁场下金属超导状态和正常状态的转变，等等. 1933 年爱伦费斯特试图对相变进行分类. 因为 $s=-\frac{\partial\mu}{\partial T}$、$v=\frac{\partial\mu}{\partial p}$，爱氏将前述第一类相变概括为在相变点两相的化学势连续，但化学势的一级偏导数存在突变：

$$
\begin{gathered}
\mu^{(1)}(T,p)=\mu^{(2)}(T,p) \\
\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\neq\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T},\quad \frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\neq\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p}
\end{gathered}
\tag{3.7.1}
$$

称之为一级相变. 图 3.12 形象地表达了上述特征和亚稳态存在的

可能性.

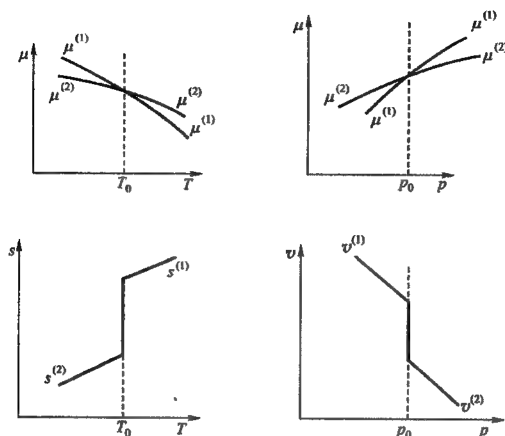



图 3.12

根据爱氏的分类,如果在相变点两相的化学势和化学势的一级偏导数连续,但化学势的二级偏导数存在突变,称为二级相变.因为

$$
\begin{aligned}
c_p &= T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -T\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2} \\
\alpha &= \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v}\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p} \\
\kappa_T &= -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}
\end{aligned}
\tag{3.7.2}
$$

所以二级相变没有相变潜热和比体积突变,但是定压比热、定压膨胀系数和等温压缩系数存在突变.爱氏根据二级相变在邻近的相变点$(T,p)$和$(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)$两相的比熵和比体积变化相等,即$\mathrm{d}s^{(1)}=\mathrm{d}s^{(2)}$和$\mathrm{d}v^{(1)}=\mathrm{d}v^{(2)}$的条件导出了二级相变点压强随温度变化的斜率公式(习题3.16)

$$
\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)}-\kappa^{(1)}}
$$

$$
\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{c_p^{(2)}-c_p^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})} \tag{3.7.3}
$$

称为爱伦费斯特方程.

根据爱氏的分类,如果在相变点两相的化学势和化学势的一级、二级、……直到 $n-1$ 级的偏导数连续,但化学势的 $n$ 级偏导数存在突变,则称为 $n$ 级相变.

爱氏的分类适用于突变为有限的情形.后来发现在前面提到的第二类相变中,热容量、等温压缩系数、磁化率等在趋近相变点时往往趋于无穷.所以现在人们习惯上只把相变区分为一级相变和连续相变两类,把前面提到的第二类相变统称为连续相变.在连续相变的相变点,两相的化学势和化学势的一级偏导数连续.因此在温度、压强为 $T$、$p$ 的相变点,两相不仅 $\mu$、$s$、$v$ 相等,而且 $u$、$h$、$f$ 也相等.但是与化学势二级偏导数相应的热容量、等温压缩系数等在相变点却表现出某种奇异行为.其次,在连续相变的相变点的每一侧,只有一个相能够存在,不允许两相共存和亚稳态的存在.图 3.13 示意地画出了连续相变中 $\mu$、$s=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$ 和 $c_p=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ 随温度变化的典型特征.表 3.1 列出连续相变的几个例子.

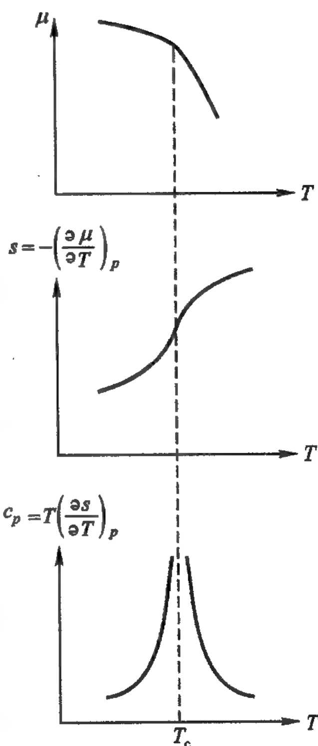



图 3.13

表　3.1

| 相　变 | 序　参　量 | 例　子 | $T_c$/K |
|---|---|---|---|
| 液气 | $\rho_l - \rho_g$ | $H_2O$ | 647.05 |
| 铁磁 | 磁化强度 | Fe | 1044.0 |
| 反铁磁 | 子晶格磁化强度 | $FeF_2$ | 78.26 |
| 超流 | He 原子的量子概率幅度 | $He^4$ | 1.8～2.1 |
| 超导 | 电子对的量子概率幅度 | Pb | 7.19 |
| 二元合金 | 次晶格中某组元的密度 | Cu－Zn | 739 |

## §3.8　临界现象和临界指数

连续相变的相变点也称临界点.临界现象指物质在连续相变临界点邻域的行为.如前所述,在连续相变临界点的邻域,与化学势二阶导数相应的热容量、等温压缩系数、磁化率等表现出某种非解析特性.人们往往用幂函数表述一些热力学量在临界点邻域的特性,其幂次(负幂次)称为临界指数.作为例子,本节介绍液气流体系统和铁磁系统的临界现象和临界指数.

先介绍液气流体系统.图 3.8 以体积和压强为坐标画出了流体系统的等温线.改以密度和压强为坐标,等温线将如图 3.14 所

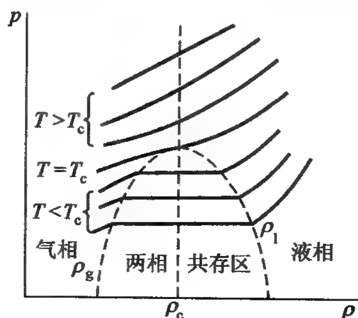



图　3.14

示. $\rho_c$ 表示物质在临界点的密度,两侧的虚线称为共存线,分别表示两相平衡时气相和液相的密度 $\rho_g$ 和 $\rho_l$. 以 $t=\frac{T-T_c}{T_c}$ 表温度与临界温度差的对比值. 人们发现,液气流体系统在临界点的邻域存在以下几个实验规律:

(1) 在 $t\to -0$ 时, $\rho_l$ 与 $\rho_g$ 之差随 $-t$ 的变化遵从如下的规律:

$$\rho_l-\rho_g \propto (-t)^{\beta} \quad t\to -0 \tag{3.8.1}$$

临界指数 $\beta$ 的实验值在 0.32~0.35 之间. 如前所述, $t>0$ 时物质处在气液不分的状态, $\rho_l-\rho_g$ 为零.

(2) 在 $t\to \pm 0$ 时,物质的等温压缩系数 $\kappa_T=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$ 是发散的. 这意味着在临界点的邻域,偶然的压强涨落将导致显著的密度涨落. $\kappa_T$ 随 $t$ 的变化规律为

$$\begin{aligned} &\kappa_T \propto (t)^{-\gamma}, \quad t\to +0 \\ &\kappa_T \propto (-t)^{-\gamma'}, \quad t\to -0 \end{aligned} \tag{3.8.2}$$

式中在 $t>0$ 时沿临界等容线 $\rho=\rho_c$ 趋于临界点,在 $t<0$ 时沿两相共存线趋于临界点. 临界指数 $\gamma$ 的实验值在 1.2~1.3 之间, $\gamma'$ 的实验值在 1.1~1.2 之间.

(3) 在临界等温线 $t=0$,压强与临界压强之差 $p-p_c$ 和密度与临界密度之差 $\rho-\rho_c$ 在临界点的邻域遵从以下规律:

$$p-p_c \propto \pm|\rho-\rho_c|^{\delta} \tag{3.8.3}$$

临界指数 $\delta$ 的实验值在 4.6~5.0 之间.

(4) 在 $t\to \pm 0$ 时,物质的定容比热是发散的. 这意味着,在临界点的邻域系统达到热平衡非常困难. 为了使整个系统保持在恒定的温度(例如在 $10^{-2}$K 甚至在 $10^{-1}$K 的范围),往往需要很长的时间,并不断进行搅拌. $c_V$ 随 $t$ 的变化规律为

$$\begin{aligned} &c_V \propto (t)^{-\alpha}, \quad t\to +0 \\ &c_V \propto (-t)^{-\alpha'}, \quad t\to -0 \end{aligned} \tag{3.8.4}$$

式中 $t\to\pm 0$ 沿临界等容线即 $\rho=\rho_c$ 趋于临界点. 临界指数 $\alpha$ 和 $\alpha'$ 的实验值在 0.1～0.2 之间.

现在介绍铁磁系统. 以 $T_c$ 表示铁磁顺磁转变的临界温度(也称为居里温度). $T_c$ 以下物质处在铁磁状态, $T_c$ 以上处在顺磁状态. 铁磁物质的特征是在外磁场为零时, 物质的磁化强度不为零, 称为自发磁化强度. 自发磁化强度 $\mathscr{M}$ 是温度 $T$ 的函数. $\mathscr{M}(T)$ 随温度的升高而减小. 当温度达到临界温度 $T_c$ 时, 自发磁化强度为零, 物质转变为顺磁状态. 顺磁状态没有自发磁化, 但在外磁场作用下可以发生磁化.

人们发现铁磁系统在临界点的邻域存在以下的实验规律:

(1) 在 $t\to -0$ 时, 自发磁化强度随 $-t$ 的变化遵从以下规律:

$$\mathscr{M}\propto(-t)^{\beta},\quad t\to -0 \tag{3.8.1'}$$

临界指数 $\beta$ 的实验值在 0.30～0.36 之间. 如前所述, 在临界温度以上, $\mathscr{M}=0$.

(2) 各种铁磁物质的零场磁化率 $\chi=\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial\mathscr{H}}\right)_T$ 在 $t\to\pm 0$ 时是发散的, $\chi$ 随 $t$ 的变化规律为

$$\begin{aligned}&\chi\propto t^{-\gamma},\quad t\to +0\\&\chi\propto(-t)^{-\gamma'},\quad t\to -0\end{aligned} \tag{3.8.2'}$$

临界指数 $\gamma$ 的实验值在 1.2～1.4 之间, $\gamma'$ 的实验值在 1.0～1.2 之间.

(3) 在 $t=0$ 和十分弱的磁场下, 磁化强度 $\mathscr{M}$ 与外加磁场 $\mathscr{H}$ 的关系为

$$\mathscr{M}\propto\mathscr{H}^{\frac{1}{\delta}} \tag{3.8.3'}$$

临界指数 $\delta$ 的实验值在 4.2～4.8 之间.

(4) 在 $t\to\pm 0$ 时, 铁磁物质的零场比热容 $c_{\mathscr{H}}(\mathscr{H}=0)$ 遵从以下规律:

$$\begin{aligned}&c_{\mathscr{H}}\propto t^{-\alpha},\quad t>0\\&c_{\mathscr{H}}\propto(-t)^{-\alpha'},\quad t<0\end{aligned} \tag{3.8.4'}$$

临界指数 $\alpha$ 和 $\alpha'$ 的实验值在 0.0～0.2 之间.

可以看出,如果将液-气密度差 $\rho_l-\rho_g$ 比作磁化强度 $\mathscr{M}$,压强 $p$ 比作磁场强度 $\mathscr{H}$,等温压缩系数 $\kappa_T$ 比作磁化率 $\chi$,上述两个系统的物理特性虽然很不相同,但在临界点邻域的行为却有极大的相似性,不仅变化规律相同,临界指数也大致相等.这一事实显示临界现象具有某种普适性.

## §3.9 朗道连续相变理论

1937 年朗道试图对连续相变提供一个统一的描述.他提出了序参量的概念,认为连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性的变化.通常在临界温度以下的相,对称性较低,有序度较高,序参量非零;临界温度以上的相,对称性较高,有序度较低,序参量为零.随着温度的降低,序参量在临界点连续地从零变到非零.

下面我们以单轴各向异性铁磁体为例加以说明.铁磁物质的原子具有固有磁矩.两个相邻原子在其磁矩平行时具有较低的相互作用能量.在绝对零度下系统处在能量最低的状态,所有原子的磁矩取向都相同,是完全有序的状态.温度升高时,热运动有减弱有序取向的趋势.不过只要温度不太高,仍有为数较多的原子磁矩沿某一取向.这就是铁磁物质存在自发磁化强度 $\mathscr{M}$,且 $\mathscr{M}$ 随温度升高而减小的原因.我们可以用 $\mathscr{M}(T)$ 作为序参量来描述铁磁物质的有序程度.当温度升高达到临界温度 $T_c$、物质转变为顺磁状态时,自发磁化强度(序参量)减小为零.单轴各向异性铁磁体具有一个容易磁化的晶轴,原子磁矩的取向只能平行或反平行于这个轴,因此它的序参量 $\mathscr{M}(T)$ 也只能沿这个轴.这就是说,单轴各向异性铁磁体的序参量是一个标量,序参量维数为 1. $\mathscr{M}$ 取正值对应于磁矩向上、$\mathscr{M}$ 取负值对应于磁矩向下,由偶然的因素决定.对于

自发磁化强度为零的顺磁状态，上和下两个方向是对称或等价的，而对于自发磁化强度非零的铁磁状态，自发磁化强度只能在上、下之中取一个特定的方向. 当系统由顺磁转变为铁磁状态时，系统的对称性就突然降低了，称为对称的破缺. 图 3.15 示意地画出单轴各向异性铁磁体的 $\mathscr{M}(T)$ 随温度的变化.

对于液－气流体系统，在临界点以上分不出液体和气体，也就是说液↔气是对称的，临界点以下可以分出液体和气体，破坏了这种对称性. 因此可以将液－气的密度差 $\rho_l-\rho_g$ 看作序参量. $\rho_l-\rho_g$ 也是一个标量，序参量维数也是 1. 我们强调，液气流体系统与铁磁系统的类比不是指气相对应于顺磁相、液相对应于铁磁相. 与顺磁状态对应的是气液不分的状态，与磁化强度朝上或朝下的铁磁状态对应的才是液态和气态.

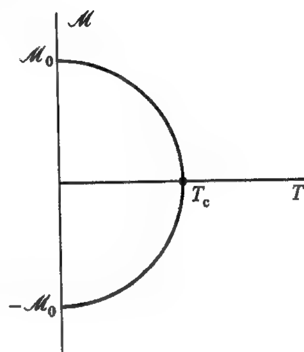



图　3.15

表 3.1 列出了几种连续相变的序参量. 例如，超导和超流两种现象是宏观的量子效应. 序参量是宏观波函数 $\psi=\psi_0 e^{i\varphi}$. $\psi$ 是复数，模为 $\psi_0$，幅角为 $\varphi$. 在正常态 $\psi_0$ 为零，在序参量的复平面上各个方向等价，即绕原点转动是对称的. 转变为超导（或超流）状态后，$\psi_0$ 不再是零，特定的相位 $\varphi$ 破坏了原来满足的转动对称性. 复数 $\psi$ 可以用模 $\psi_0$ 和幅角 $\varphi$ 两个实数表示，也可以用 $\psi$ 的实部和虚部表示. 因此超导（超流）的序参量维数是 2. 对于不同的情形，序参量的含义和结构可以很不相同. 例如，单轴铁磁体或反铁磁体、液－气临界点、合金的有序－无序转变等，序参量是标量，维数均为 1；超导和超流以及平面各向异性铁磁体（X－Y 模型），序参量维数均为 2；三维空间各向同性的铁磁体（海森伯模型），序参

量维数为 3,等等.

下面我们以单轴铁磁体为例,讲述朗道的连续相变理论.对于序参量维数为 1 的系统,下面的讨论完全适用;对序参量维数大于 1 的系统,则需要加以推广.

在临界点 $T_c$ 附近,序参量 $\mathscr{M}$ 是一个小量.我们可以将自由能 $F(T,\mathscr{M})$在 $T_c$ 附近按 $\mathscr{M}$ 的幂展开①

$$F(T,\mathscr{M})=F_0(T)+\frac{1}{2}a(T)\mathscr{M}^2+\frac{1}{4}b(T)\mathscr{M}^4+\cdots \tag{3.9.1}$$

式中 $F_0(T)$是 $\mathscr{M}=0$ 时的自由能.由于系统对 $\mathscr{M}\leftrightarrow-\mathscr{M}$ 是对称的,展开中不含 $\mathscr{M}$ 的奇次幂.系数 $a(T)$和 $b(T)$与温度有关.

在稳定的平衡状态,$F$ 具有极小值,应有

$$\frac{\partial F}{\partial \mathscr{M}}=\mathscr{M}(a+b\mathscr{M}^2)=0 \tag{3.9.2}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \mathscr{M}^2}=a+3b\mathscr{M}^2>0 \tag{3.9.3}$$

式(3.9.2)有三个解:

$$\mathscr{M}=0,\quad \mathscr{M}=\pm\sqrt{-\frac{a}{b}} \tag{3.9.4}$$

解 $\mathscr{M}=0$ 代表无序态,相应于 $T>T_c$ 的温度范围,将 $\mathscr{M}=0$ 代入式(3.9.3)可知,在 $T>T_c$ 时 $a>0$.解 $\mathscr{M}=\pm\sqrt{-\frac{a}{b}}$代表有序态,相应于 $T<T_c$ 的温度范围.将 $\mathscr{M}=\pm\sqrt{-\frac{a}{b}}$代入式(3.9.3)可知,在 $T<T_c$ 时 $a<0$.序参量在 $T_c$ 处连续地由零转变到非零,所以在 $T=T_c$ 处应有 $a=0$.在临界点的邻域可以简单地假设

$$a=a_0\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)=a_0t,\quad a_0>0 \tag{3.9.5}$$

---

① 我们不失普遍性地假设系统体积为 1.

和

$$b(T)=b(\text{常量}) \tag{3.9.6}$$

因为式(3.9.4)给出的 $\mathscr{M}=\pm\left(-\frac{a}{b}\right)^{1/2}$ 应是实数，在 $T<T_c$ 时 $a<0$，故常数 $b>0$.

将(3.9.5)和(3.9.6)二式代入式(3.9.4)可知，在临界点的邻域，单轴铁磁体的自发磁化强度 $\mathscr{M}$ 为

$$\mathscr{M}=0,\qquad t>0$$

$$\mathscr{M}=\pm\left(\frac{a_0}{b}\right)^{1/2}(-t)^{1/2},\quad t<0 \tag{3.9.7}$$

式(3.9.7)所给出的 $\mathscr{M}$ 对 $t$ 的依赖关系与式(3.8.1′)相同，临界指数 $\beta=\frac{1}{2}$.

图 3.16 画出了自由能 $F$ 在临界点以上图(a)和临界点以下图(b)随 $\mathscr{M}$ 的变化曲线. 在 $T>T_c$ 时，自由能的极小在 $\mathscr{M}=0$ 处，$T<T_c$ 时，原来单一的极小分支为两个极小. 物质处在哪个极小由偶然的因素决定.

现在讨论铁磁体的零场比热，根据(3.9.1)和(3.9.4)二式可得两相的自由能分别为

$$F=F_0,\qquad T>T_c$$

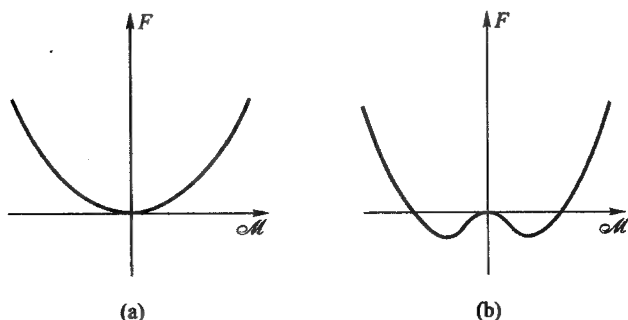



图　3.16

$$F = F_0 - \frac{a^2}{4b}, \quad T < T_c \tag{3.9.8}$$

其中 $a$ 和 $b$ 分别由式(3.9.5)和式(3.9.6)给出. 利用公式 $c = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$得在 $T = T_c$ 处两相比热之差为

$$c(t \to -0) - c(t \to +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c} \tag{3.9.9}$$

上式表明,有序相的比热大于无序相的比热;且在 $t = 0$ 处比热的突变是有限的,由此可知,临界指数 $\alpha = 0$.

根据式(2.7.3),铁磁体自由能的全微分为

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}\mathscr{M} \tag{3.9.10}$$

因此

$$\mu_0 \mathscr{H} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{M}}\right)_T = a\mathscr{M} + b\mathscr{M}^3 \tag{3.9.11}$$

式中第二步利用了式(3.9.1)的自由能表达式. 再将上式对 $\mathscr{H}$ 求偏导数,可得磁化率

$$\chi = \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \frac{\mu_0}{(a + 3b\mathscr{M}^2)}$$

$$= \begin{cases} \dfrac{\mu_0}{a_0} t^{-1}, & t > 0 \\ \dfrac{\mu_0}{2a_0}(-t)^{-1}, & t < 0 \end{cases} \tag{3.9.12}$$

最后一步已将式中的 $\mathscr{M}^2$ 近似地用自发磁化值式(3.9.7)代入. 与式(3.8.2′)比较可知,$\gamma = \gamma' = 1$.

最后,在 $T = T_c$ 即 $a = 0$ 时,式(3.9.11)给出

$$\mathscr{H} \propto \mathscr{M}^3 \tag{3.9.13}$$

与式(3.8.3′)比较可知,临界指数 $\delta = 3$.

对于序参量维数为 1 的系统,朗道连续相变理论导出了描述其临界行为的(3.8.1)—(3.8.4)式,不过所得临界指数

$$\alpha=0,\quad \beta=\frac{1}{2},\quad \gamma=1,\quad \delta=3 \tag{3.9.14}$$

与实验结果数值上存在差异.其次,根据目前的实验结果和理论分析,物质的临界行为具有某种普适性,序参量维数和空间维数相同的物质临界指数相同,属于同一普适类.朗道理论的临界指数与空间维数无关,只与序参量维数有关,普适性显得过高了.朗道理论是热力学理论,认为序参量在整个系统是均匀而没有涨落的.实验指出,在临界点附近涨落非常之大.尽管如此,朗道理论在探索物质在临界点附近的定性图象上有很大的价值.面对新的问题时人们往往先用朗道理论进行初步的分析.

后来朗道应用涨落的准热力学理论近似地分析了临界点附近的涨落,发现表征涨落关联的特征长度——关联长度在临界点趋于无穷,引入了新的临界指数,我们将在§10.2中加以介绍.§3.8引入了六个临界指数,加上§10.2引入的与涨落相联系的临界指数,共九个临界指数.人们从实验结果中注意到这些临界指数之间存在一定的关系.这些关系最初是作为近似的经验规律提出来的,后来建立了这些关系的唯象理论,称为标度律.根据标度律,这九个临界指数中只有两个独立变量.有兴趣的读者请参看其它书籍.①

## 习 题

3.1 证明下列平衡判据(假设 $S>0$):

(1) 在 $S$、$V$ 不变的情形下,平衡态的 $U$ 最小.

(2) 在 $S$、$p$ 不变的情形下,平衡态的 $H$ 最小.

(3) 在 $H$、$p$ 不变的情形下,平衡态的 $S$ 最大.

(4) 在 $F$、$V$ 不变的情形下,平衡态的 $T$ 最小.

(5) 在 $G$、$p$ 不变的情形下,平衡态的 $T$ 最小.

---

① 例如,北京大学物理系《量子统计物理学》编写组,《量子统计物理学》,北京大学出版社,1987,第七章.

(6) 在 $U$、$S$ 不变的情形下，平衡态的 $V$ 最小.

(7) 在 $F$、$T$ 不变的情形下，平衡态的 $V$ 最小.

3.2　试由式(3.1.12)导出式(3.1.13).

3.3　试由 $C_V>0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$ 证明 $C_p>0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S<0$.

3.4　求证：

(1) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}$

(2) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}$

3.5　求证：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V}-\mu=-T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

3.6　两相共存时，两相系统的定压热容量 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$，体胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和等温压缩系数 $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 均趋于无穷.试加以说明.

3.7　试证明在相变中物质摩尔内能的变化为

$$\Delta U_m=L\left(1-\frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)$$

如果一相是气相，可看作理想气体，另一相是凝聚相，试将公式化简.

3.8　在三相点附近，固态氨的蒸气压(单位为 Pa)方程为

$$\ln p=27.92-\frac{3\ 754}{T}$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p=24.38-\frac{3\ 063}{T}$$

试求氨三相点的温度和压强，氨的汽化热、升华热及在三相点的熔解热.

〔答：$T_t=195.2\ \mathrm{K}$，$p_t=5\ 934\ \mathrm{Pa}$，

$L_{升}=3.121\times10^4\ \mathrm{J}$，$L_{汽}=2.547\times10^4\ \mathrm{J}$，$L_{熔}=0.574\times10^4\ \mathrm{J}$〕

3.9　以 $c_\alpha^\beta$ 表示在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下 1 mol β 相物质升高 1 K 所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容量.试证明：

$$c_\beta^\alpha=c_p^\beta-\frac{L}{V_m^\beta-V_m^\alpha}\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p$$

如果 β 相是蒸气,可看作理想气体,α 相是凝聚相,上式可简化为

$$c_\beta^\alpha = c_p^\beta - \frac{L}{T}$$

并说明为什么饱和蒸气的热容量有可能是负的.

3.10 试证明,相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = c_p^\beta - c_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{V_\mathrm{m}^\beta - V_\mathrm{m}^\alpha}$$

如果 β 相是气相,α 相是凝聚相,试证明上式可简化为

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = c_p^\beta - c_p^\alpha$$

3.11 根据式(3.4.7),利用上题的结果计及潜热 $L$ 是温度的函数,但假设温度的变化范围不大,定压热容量可以看作常量,证明蒸气压方程可以表为

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C\ln T$$

3.12 蒸气与液相达到平衡.以 $\frac{\mathrm{d}V_\mathrm{m}}{\mathrm{d}T}$ 表在维持两相平衡的条件下,蒸气体积随温度的变化率.试证明蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}V_\mathrm{m}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{L}{RT}\right)$$

3.13 将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 $N$ 与极小点 $J$ 联起来,可以得到一条曲线 $NCJ$,如图 3.17 所示(此处 $v$ 为气体的摩尔体积).试证明这条曲线的方程为

$$pv^3 = a(v - 2b)$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的含义.

3.14 证明半径为 $r$ 的肥皂泡的内压与外压之差为$\frac{4\sigma}{r}$.

3.15 证明在曲面分界面的情形下,相变潜热为

$$L = T(s^\beta - s^\alpha) = h^\beta - h^\alpha$$

3.16 证明爱伦费斯特公式:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}$$

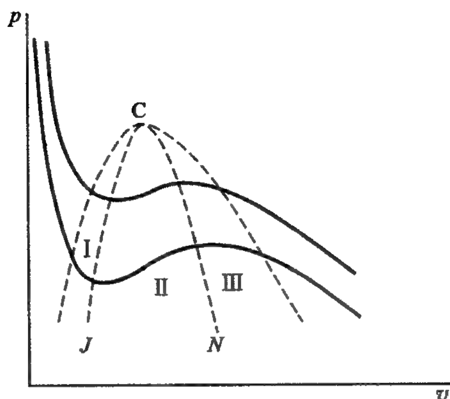



图　3.17

3.17　试验证临界指数 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$、$\delta$ 的实验值满足下面的标度律：

$$\alpha+2\beta+\gamma=2 \qquad (劳氏标度律)$$

$$\gamma=\beta(\delta-1) \qquad (韦氏标度律)$$

3.18　试验证，朗道理论得到的临界指数 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$、$\delta$ 满足劳氏和韦氏标度律．

# 第四章　多元系的复相平衡和化学平衡

## §4.1　多元系的热力学函数和热力学方程

多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统.例如,含有氧气、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是一个三元系;盐的水溶液、金和银的合金都是二元系.多元系可以是均匀系,也可以是复相系.含有氧、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是均匀系.盐的水溶液和水蒸气共存是二元二相系.在多元系中既可以发生相变,也可以发生化学变化.本章讨论多元系的复相平衡和化学平衡问题.

我们在本节讨论多元系热力学函数的一般性质和多元系的热力学方程.先考虑均匀系.这指整个系统是单相的或者是复相系中的一个相.设均匀系含有 $k$ 个组元.由于可能发生相变或化学变化,均匀系中各组元物质的数量可能发生变化.我们需要引进各组元的质量 $m_1,\cdots,m_k$ 或物质的量 $n_1,\cdots,n_k$ 作为描述平衡态的状态参量,即引进化学参量.我们以后会看到,整个系统处在平衡态时,必须满足相变平衡条件或化学平衡条件.因此,这 $k$ 个化学参量并不是可以随意改变的.但是在以后的讨论中,我们将把全部组元的物质的量 $n_1,\cdots,n_k$ 作为独立参量来处理,而把相变平衡条件和化学平衡条件作为外加约束条件而引入.

选 $T,p,n_1,\cdots,n_k$ 为状态参量,系统的三个基本热力学函数体积、内能和熵分别为

$$
\begin{aligned}
V &= V(T,p,n_1,\cdots,n_k)\\
U &= U(T,p,n_1,\cdots,n_k)\\
S &= S(T,p,n_1,\cdots,n_k)
\end{aligned}
\tag{4.1.1}
$$

前面讲过体积、内能和熵都是广延量.如果保持系统的温度和压强不变而令系统中各组元的物质的量都增为 $\lambda$ 倍,系统的体积、内能和熵也将增为 $\lambda$ 倍.

$$V(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k)=\lambda V(T,p,n_1,\cdots,n_k)$$
$$U(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k)=\lambda U(T,p,n_1,\cdots,n_k) \quad (4.1.2)$$
$$S(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k)=\lambda S(T,p,n_1,\cdots,n_k)$$

这就是说,体积、内能和熵都是各组元物质的量的一次齐函数.

根据齐函数的欧勒定理,可以讨论广延量的一般性质.如果函数 $f(x_1,\cdots,x_k)$满足以下关系:

$$f(\lambda x_1,\cdots,\lambda x_k)=\lambda^m f(x_1,\cdots,x_k) \quad (4.1.3)$$

这个函数称为 $x_1,\cdots,x_k$ 的 $m$ 次齐函数.将式(4.1.3)对 $\lambda$ 求导数后再令 $\lambda=1$,可得

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}=mf \quad (4.1.4)$$

式(4.1.4)就是欧勒定理.

既然体积、内能和熵都是各组元物质的量的一次齐函数,由欧勒定理可知:

$$V=\sum_i n_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$
$$U=\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (4.1.5)$$
$$S=\sum_i n_i\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

式中偏导数的下标 $n_j$ 指除 $i$ 组元外的其它全部组元.定义

$$v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j},\quad u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j},\quad s_i=\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (4.1.6)$$

$v_i,u_i,s_i$ 分别称为 $i$ 组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵.

它们的物理意义是,在保持温度、压强和其它组元物质的量不变的条件下,增加 1 mol 的 $i$ 组元物质时,系统的体积(内能、熵)的增量.利用式(4.1.6)可以将式(4.1.5)表为

$$
\begin{aligned}
V &= \sum_i n_i v_i \\
U &= \sum_i n_i u_i \\
S &= \sum_i n_i s_i
\end{aligned}
\tag{4.1.7}
$$

显然,任何广延量都是各组元物质的量的一次齐函数.例如,对于吉布斯函数 $G$,与(4.1.6)和(4.1.7)二式相当的方程是

$$
G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i \mu_i \tag{4.1.8}
$$

其中 $\mu_i$ 是 $i$ 组元的偏摩尔吉布斯函数:

$$
\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{4.1.9}
$$

$\mu_i$ 也称为 $i$ 组元的化学势.它代表在保持温度、压强和其它组元的物质的量不变的条件下,当增加 1 mol 的 $i$ 组元物质时系统吉布斯函数的增量.$\mu_i$ 是强度量(习题 4.2),与温度,压强及各组元的相对比例有关.

一个系统的热力学函数与状态参量 $T, p, n_1, \cdots, n_k$ 的具体函数关系需要利用有关的实验数据来确定.我们不准备作一般性的讨论,仅在 §4.6 中讨论混合理想气体的热力学函数.不过我们在后面将会看到,即使不知道系统热力学函数的具体表达式,只要知道存在这些函数,就可以得到许多有用的结论.

现在讨论多元系的热力学基本方程.由于各组元的物质的量可以改变,必须将热力学基本方程(1.14.6)及(3.2.7)加以推广.我们先考虑吉布斯函数.求吉布斯函数 $G = G(T, p, n_1, \cdots, n_k)$ 的全微分,得

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}dp+\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}dn_i$$

式中偏导数的下标 $n_i$ 指全部 $k$ 个组元，$n_j$ 指除 $i$ 组元外的其它全部组元. 在所有组元的摩尔数都不发生变化的条件下，我们已知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}=-S,\quad\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}=V\tag{4.1.10}$$

所以吉布斯函数的全微分可写为

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_i\mu_i dn_i\tag{4.1.11}$$

由式(4.1.11)可知，吉布斯函数 $G$ 是以 $T,p,n_1,\cdots,n_k$ 为变量的特性函数.

因为 $U=G+TS-pV$，求微分并将式(4.1.11)代入，可得

$$dU=TdS-pdV+\sum_i\mu_i dn_i\tag{4.1.12}$$

式(4.1.12)是多元系的热力学基本方程. 类似地可以求得 $F$ 和 $H$ 的全微分表达式. 根据式(4.1.12)以及 $F$ 和 $H$ 的全微分表达式可以知道，化学势 $\mu_i$ 也可表为

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}\tag{4.1.13}$$

对式(4.1.8) $G=\sum_i n_i\mu_i$ 求微分，有

$$dG=\sum_i n_i d\mu_i+\sum_i\mu_i dn_i$$

将上式与式(4.1.11)比较，得

$$SdT-Vdp+\sum_i n_i d\mu_i=0\tag{4.1.14}$$

式(4.1.14)称为吉布斯关系. 它指出，在 $k+2$ 个强度量变数 $T$，$p$，$\mu_i(i=1,2,\cdots,k)$中，只有 $k+1$ 个是独立的.

对于多元复相系，每一个相各有其热力学函数和热力学基本

方程.例如,$\alpha$ 相的基本方程为

$$\mathrm{d}U^{\alpha} = T^{\alpha}\mathrm{d}S^{\alpha} - p^{\alpha}\mathrm{d}V^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\alpha}\mathrm{d}n_i^{\alpha} \tag{4.1.15}$$

其中 $T^{\alpha}$、$p^{\alpha}$、$U^{\alpha}$、$S^{\alpha}$、$V^{\alpha}$ 和 $n_i^{\alpha}$、$\mu_i^{\alpha}$ 分别是 $\alpha$ 相的温度、压强、内能、熵、体积和 $\alpha$ 相中 $i$ 组元的物质的量和化学势.$\alpha$ 相的焓 $H^{\alpha} = U^{\alpha} + p^{\alpha}V^{\alpha}$,自由能 $F^{\alpha} = U^{\alpha} - T^{\alpha}S^{\alpha}$,吉布斯函数 $G^{\alpha} = U^{\alpha} - T^{\alpha}S^{\alpha} + p^{\alpha}V^{\alpha}$.根据体积、内能、熵和物质的量的广延性质,整个复相系的体积、内能、熵和 $i$ 组元的物质的量为

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}, \quad U = \sum_{\alpha} U^{\alpha}$$
$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}, \quad n_i = \sum_{\alpha} n_i^{\alpha} \tag{4.1.16}$$

在一般情形下,整个复相系不存在总的焓、自由能和吉布斯函数.仅当各相的压强相同时,总的焓才有定义,等于各相的焓之和,即 $H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$.当各相的温度相等时,总的自由能才有定义,等于各相自由能之和,即 $F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$.当各相的温度和压强都相等时,总的吉布斯函数才有定义,等于各相的吉布斯函数之和,即 $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$.

## §4.2 多元系的复相平衡条件

本节应用吉布斯函数判据讨论多元系的相变平衡条件.设两相 $\alpha$ 和 $\beta$ 都含有 $k$ 个组元,这些组元之间不发生化学反应.并设热平衡条件和力学平衡条件已经满足,即两相具有相同的温度和压强,且温度和压强保持不变.设想系统发生一个虚变动,在这虚变动中两相各组元的物质的量发生改变.以 $\delta n_i^{\alpha}$ 和 $\delta n_i^{\beta}(i = 1,\cdots,k)$ 分别表示在 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相中 $i$ 组元物质的量的改变,各组元的总物质的量不变要求:

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 (i = 1, 2, \cdots, k) \tag{4.2.1}$$

根据式(4.1.11),温度和压强保持不变时两相的吉布斯函数在虚变动中的变化分别为

$$\begin{aligned} \delta G^\alpha &= \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha \\ \delta G^\beta &= \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta \end{aligned} \tag{4.2.2}$$

总吉布斯函数的变化为

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta$$

将式(4.2.2)代入,并考虑到式(4.2.1),得

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha \tag{4.2.3}$$

平衡态的吉布斯函数最小,必有 $\delta G = 0$. 由于在虚变动中各 $\delta n_i^\alpha$ 的改变是任意的,故有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \cdots, k) \tag{4.2.4}$$

式(4.2.4)就是多元系的相变平衡条件. 它指出整个系统达到平衡时,两相中各组元的化学势必须分别相等.

如果平衡条件(4.2.4)不满足,系统将发生相变. 相变朝着使 $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行. 例如,如果 $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$,变化将朝着 $\delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行. 这就是说,$i$ 组元物质将由该组元化学势高的相转变到化学势低的相去.

自然界有些物质可造成半透膜,例如铂可让氢通过而不让氮通过,生物细胞的膜可让水分子通过而不让糖分子通过,等等. 当两相用固定的半透膜隔开,半透膜只让 $i$ 组元通过而不让任何其它组元通过时,不难知道,达到平衡时两相的温度必须相等,$i$ 组元在两相中的化学势必须相等:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \tag{4.2.5}$$

由于半透膜可以承受两边的压强差,平衡时两相的压强不必相等. 其它组元既然不能通过半透膜,平衡时它们在两相的化学势也不必相等. 这种平衡称为膜平衡.

# §4.3 吉布斯相律

在讨论单元系的复相平衡时,我们曾得到以下的结论:平衡状态下单相系的温度和压强在一定的范围内可以独立改变;两相系要达到平衡,压强和温度必须满足一定的关系,只有一个参量可以独立改变;三相系则只能在确定的温度和压强下平衡共存.现在我们根据多元系的复相平衡条件讨论多元复相系达到平衡时的独立参量数.

设多元复相系有 $\varphi$ 个相,每相有 $k$ 个组元,它们之间不起化学反应.前面曾经说过,可以用温度 $T^\alpha$、压强 $p^\alpha$ 和各组元的物质的量 $n_1^\alpha,\cdots,n_k^\alpha$ 为状态参量来描述 $\alpha$ 相的平衡状态.不过由热平衡条件、力学平衡条件和相变平衡条件(4.2.4)可以知道,系统是否达到热动平衡是由强度量决定的.如果把一相或数相的总质量加以改变而不改变其温度、压强和每一相中各组元的相对比例,系统的平衡是不会受到破坏的.因此,为了确定 $\alpha$ 相的强度量性质,除温度 $T$ 和压强 $p$ 外,应该用强度量变量 $x_i^\alpha$ 代替广延量变量 $n_i^\alpha$ 作为状态参量.$x_i^\alpha$ 的定义是

$$x_i^\alpha=\frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} \tag{4.3.1}$$

式中 $n^\alpha=\sum\limits_{i=1}^{k} n_i^\alpha$ 是 $\alpha$ 相中的总物质的量.$x_i^\alpha$ 称为 $\alpha$ 相中 $i$ 组元的摩尔分数,满足以下关系:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha=1 \tag{4.3.2}$$

由式(4.3.2)可知,$k$ 个 $x_i^\alpha$ 中只有 $k-1$ 个是独立的,加上温度 $T$ 和压强 $p$,描述 $\alpha$ 相共需 $k+1$ 个强度量变量.这一点跟吉布斯关系式(4.1.14)是一致的.当然,如果要确定 $\alpha$ 相的广延量的数值,仅确定 $k+1$ 个强度量变量是不够的,还要增加一个变量,例如该

相的总物质的量 $n^{\alpha}$，共 $k+2$ 个变量.

假定每一相都有 $k$ 个组元，即每一相都有 $k+1$ 个强度量变量.整个系统有 $\varphi$ 个相，共有 $(k+1)\varphi$ 个强度量变量.这些变量必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相变平衡条件.热平衡条件是各相的温度相等：

$$T^{1}=T^{2}=\cdots=T^{\varphi} \tag{4.3.3}$$

力学平衡条件是各相的压强相等：

$$p^{1}=p^{2}=\cdots=p^{\varphi} \tag{4.3.4}$$

相变平衡条件是每一组元在各相的化学势都相等：

$$\mu_i^{1}=\mu_i^{2}=\cdots=\mu_i^{\varphi} \quad (i=1,2,\cdots,k) \tag{4.3.5}$$

这三个平衡条件共有 $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程.因此总数为 $(k+1)\varphi$ 个的强度量变量中可以独立改变的只有 $f$ 个：

$$f=(k+1)\varphi-(k+2)(\varphi-1)$$

即

$$f=k+2-\varphi \tag{4.3.6}$$

式(4.3.6)称为吉布斯相律. $f$ 称为多元复相系的自由度数，是多元复相系可以独立改变的强度量变量的数目.

在以上的证明中，我们假设每一个相都有 $k$ 个组元.如果某一相的组元少了一个，系统的强度量变量将减少一个，但相变平衡条件(4.3.5)必然也减少一个，总的自由度数仍然是式(4.3.6)所给出的 $f$.不过这时 $k$ 的意义改变了，它不是每一个相的组元数而是复相系中总的组元数.

现在以盐的水溶液为例讨论二元系的自由度数.对于二元系，$k=2$，所以

$$f=4-\varphi \tag{4.3.7}$$

盐的水溶液单相存在时，$\varphi=1$，$f=3$.溶液的温度 $T$、压强 $p$ 和盐的浓度在一定的范围内都可以独立地改变.当溶液与水蒸气平衡时，$\varphi=2$，$f=2$.水蒸气的饱和蒸气压随温度和盐的浓度而变，说明只有温度 $T$ 和浓度 $x$ 两个独立参量.具有某一浓度的溶液被冷

却到一定的温度时,冰开始从溶液中结晶而析出,此时溶液、水蒸气和冰三相平衡共存,$\varphi=3$,$f=1$,溶液的冰点和水蒸气的饱和蒸气压都取决于盐的浓度 $x$. 当冰从溶液中析出后,溶液中盐的浓度升高,溶液的冰点和饱和蒸气压也相应下降. 因此三相平衡时只有浓度 $x$ 是独立参量. 当溶液中盐的浓度升高到一定的数值时,溶液达到饱和,盐开始从溶液中结晶而析出. 此时溶液、水蒸气、冰和盐四相共存,$\varphi=4$,$f=0$. 在盐结晶析出的同时,冰也继续结晶而析出,溶液中盐的浓度始终为饱和浓度. 因此四相平衡共存时具有确定的浓度、温度和饱和蒸气压,称为四相点.

## §4.4 二元系相图举例

本节通过两个例子介绍二元系相图. 从原则上说,如果知道各组元的化学势,根据式(4.3.5)就可以确定相图. 由于缺乏化学势的全部知识,相图实际上是由实验直接测定的. 相律为相图提供了理论基础,我们可以根据相律来理解相图.

二元系有两个组元,每一个相都需要三个强度量变数来描写它的状态. 通常这三个量是温度 $T$、压强 $p$ 和一个组元(例如 B 组元)的摩尔分数或者质量百分比

$$x=x_2=\frac{n_2}{n_1+n_2} \tag{4.4.1}$$

或

$$x=x_2=\frac{100m_2}{m_1+m_2}\% \tag{4.4.2}$$

另一组元(A 组元)的摩尔分数或质量百分比为 $x_1=1-x$.

取 $T$、$p$、$x$ 为三维空间的直角坐标,可以画出二元系的相图. $T$ 和 $p$ 的数值恒大于零,$x$ 的数值则在 0 与 1 之间. 因为在平面上不易画出三维空间的图形,通常在固定的压强下以 $T$ 和 $x$ 为变量,或者在固定的温度下以 $p$ 和 $x$ 为变量,在平面上画出二元系

的相图.

如果两种金属在固相可以任意的比例互相溶解,这种合金称为无限固溶体.银和金非常接近于无限固溶体.图 4.1 是在固定的压强 $p$ 下,以 $T$ 和 $x$ 为变量画出的金－银合金相图.

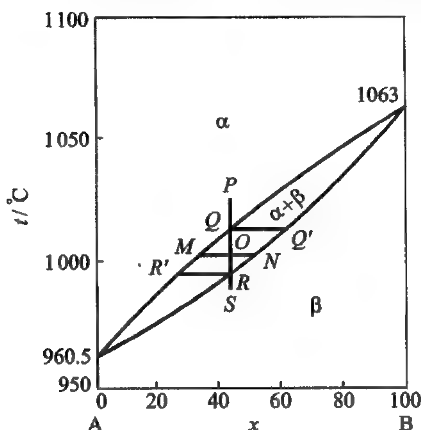



图 4.1

考虑合金从液相凝固为固相的冷却过程.二元合金以液相单相存在时,由相律可知它的自由度为 3,$p$、$T$、$x$ 在一定的范围内是独立的变量,代表点处在图中以 α 表示的液相区.设合金的初态由 $P$ 点代表.冷却时代表点沿着直线下降.到达 $Q$ 点时合金开始凝固.温度由 $Q$ 经 $O$ 降到 $R$,液固两相共存,到 $R$ 点后完全变为固相.液固的两相共存区在图中以 α+β 表示.由此可知,与单元系在给定压强下具有确定的凝固点不同,这里凝固过程是在由 $Q$ 至 $R$ 的一个温度范围内完成的.该温度范围与合金的成份($P$ 点的横坐标)有关.根据相律,二元系两相共存时自由度为 2.因此在给定的 $p$、$T$ 下,液相和固相的成份是确定的.例如,当温度由 $Q$ 点经 $O$ 点降到 $R$ 点时,液相的成份沿液相线的 $Q$ 点经 $M$ 点到 $R'$点、固相的成份沿固相线由 $Q'$点经 $N$ 点到 $R$ 点连续地改变.值得注

意,在一定的温度下,共存的两相成份是不同的.在 $R$ 点以下的温度,合金处在单一的固相,自由度为 3.代表点处在以 β 表示的固相区.

应当强调,上面所说由相图描述的过程是平衡相变过程,相图中每一点所代表的状态是平衡状态.例如在 $Q$ 点合金开始凝固时,其成份由 $Q'$ 点给出;当温度降到 $O$ 点时,固相的成份由 $N$ 点给出.这里说的成份是整个固相的均匀成份.这意味着通过原子在固体中的扩散,在降温过程中固相各部分的成份能够不断得到调整,始终保持整个固相具有均匀的成份.当然,这是一种理想的极限情况,实际情况可以与此有很大差别.

从相图不仅可以看出在给定的压强和温度下系统存在什么相和各相的成份,而且可以求出系统中各相的质量比例.例如,当合金处在 $O$ 点所代表的状态时,合金中固液两相平衡共存.$O$ 点的横坐标 $x$ 给出整个合金中 B 组元的成份.液相中 B 组元的成份由 $M$ 点的横坐标 $x^\alpha$ 给出,固相中 B 组元的成份由 $N$ 点的横坐标 $x^\beta$ 给出.以 $m^\alpha$ 表液相的质量,$m^\beta$ 表固相的质量,可以证明:

$$\frac{m^\alpha}{m^\beta}=\frac{\overline{ON}}{\overline{MO}} \tag{4.4.3}$$

式(4.4.3)称为杠杆定则.证明如下:合金的总质量是 $m^\alpha+m^\beta$.从整体看 B 的成份是 $x$,所以合金中 B 的质量为$(m^\alpha+m^\beta)x$.液相的质量为 $m^\alpha$,在液相中 B 的成份是 $x^\alpha$;固相的质量为 $m^\beta$,在固相中 B 的成份是 $x^\beta$.所以合金中 B 的质量也可表为 $m^\alpha x^\alpha+m^\beta x^\beta$.两个表达式应该相等,故有

$$(m^\alpha+m^\beta)x=m^\alpha x^\alpha+m^\beta x^\beta$$

即

$$m^\alpha(x-x^\alpha)=m^\beta(x^\beta-x)$$

因此

$$\frac{m^\alpha}{m^\beta}=\frac{x^\beta-x}{x-x^\alpha}=\frac{\overline{ON}}{\overline{MO}} \tag{4.4.4}$$

图4.2的镉－铋合金相图是另一种类型的相图.这种类型相图的特点是,在液相 $\alpha$ 中两组元A和B可以具有任意的比例,但在固相中A和B完全不相溶解.这就是说,固相可以是A相或B相,如果在固相中A和B共存,则形成A晶粒和B晶粒的机械混合物.

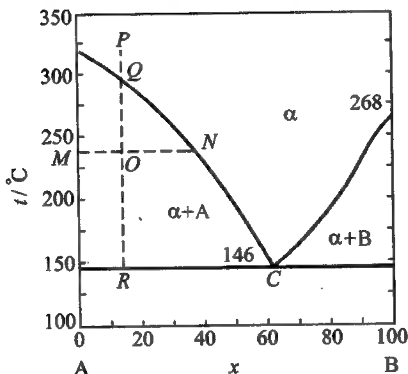



图 4.2

设合金从 $P$ 点所代表的状态冷却到 $Q$ 点,开始有纯A的固相出现.由 $Q$ 经 $O$ 到 $R$,液相与纯A两相共存.液相中B组元的成份沿液相线 $QC$ 连续地改变.液相和固相的质量比例由杠杆定则给出.例如,在 $O$ 点的温度下,液相中B的成份由 $N$ 点的横坐标给出.液相的质量 $m^{\alpha}$ 与纯A的质量 $m^{A}$ 之比为

$$\frac{m^{\alpha}}{m^{A}}=\frac{\overline{MO}}{\overline{ON}} \tag{4.4.5}$$

当冷却到 $R$ 点的温度时,液相中B组元的成份由 $C$ 点的横坐标 $x^{C}$ 给出.如果继续散热,除先期析出的A晶粒外,A晶粒和B晶粒还以 $x^{C}$ 的比例同时结晶出来而形成A相、B相和成份为 $x^{C}$ 的液相三相共存.$C$ 点称为低共熔点.按 $x^{C}$ 的比例同时结晶出来的A晶粒和B晶粒的机械混合物称为共晶体.由上述讨论可知,当液

体冷却而凝固时,A 相是在由 $Q$ 至 $R$ 的一个温度范围内凝固的,B 相则在共熔点 $C$ 的确定温度下与 A 相同时凝固出来.当温度低于共熔点的温度时,将是固相 A 和固相 B 共存.如果原来液相的 $x$ 大于 $x^C$,则将先析出固相 B 而形成液相与固相 B 共存.情况是相似的,就不重复了.

金-银合金和镉-铋合金都具有单一的液相.有的物质混合时不能形成单一的液相,例如水和水银混合仍然是两相共存.$^3$He 和 $^4$He 混合是另一个例子.图 4.3 是饱和蒸气压下液 $^3$He－$^4$He 的相图.纵坐标为温度 $T$,横坐标为 $^3$He 的浓度 $x = \dfrac{100n_3}{n_3+n_4}\%$,其中 $n_3$ 和 $n_4$ 分别是 $^3$He 和 $^4$He 的原子数.图中左上方的区域相应于超流相,右上方的区域相应于正常相(参阅 §9.8),下方是两相共存区.共存时两相中的浓度 $x$ 与温度的关系由共存线表示.例如温度为 $T''$ 时超流相和正常相的浓度分别由 B′和 B 的 $x$ 代表.由共存线的形状可知,超流相中 $^3$He 的浓度 $x$ 随温度的降低而降低,而正常相的 $x$ 则随温度的降低而升高.在 100 mK 以下,正常相的浓度 $x$ 趋于 100%,超流相的浓度 $x$ 则趋于 6.4%.由于富含 $^3$He 的正常相密度较低,两相共存时正常相浮在超流相上面.

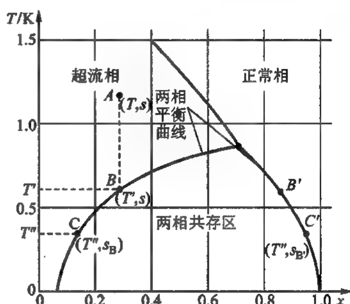



图　4.3

## §4.5　化学平衡条件

本节讨论多元系中各组元可以发生化学反应时系统达到平衡所要满足的条件,称为化学平衡条件.为简单起见,我们只讨论系统是单相系的情形,这种化学反应称为单相化学反应.

先说明如何表达一个化学反应.例如在高温下,氢、氧和水可以发生合成和分解的过程:



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

这个反应在热力学中通常写作

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 \tag{4.5.1}$$

又如反应



$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$$

可以写作

$$H_2S + 2H_2O - 3H_2 - SO_2 = 0 \tag{4.5.2}$$

方程中带有正系数的组元,例如式(4.5.1)中的 $H_2O$ 和式(4.5.2)中的 $H_2S$ 和 $H_2O$,称为生成物;带有负系数的组元,例如式(4.5.1)中的 $H_2$ 和 $O_2$ 或式(4.5.2)中的 $H_2$ 和 $SO_2$,称为反应物.当然,实际上化学反应的方向与反应条件有关,因此反应方向和反应物、生成物的规定是带有任意性的.单相化学反应方程的一般形式为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \tag{4.5.3}$$

式中 $A_i$ 是 $i$ 组元的分子式,$\nu_i$ 是在反应方程中 $i$ 组元的系数.

当发生化学反应时,各组元物质的量的改变必与各组元在反应方程中的系数成正比.例如,在发生化学反应(4.5.1)式时,$H_2O$、$H_2$ 和 $O_2$ 的物质的量的改变必满足以下关系:

$$dn_{H_2O} : dn_{H_2} : dn_{O_2} = 2 : -2 : -1$$

令 $dn$ 表示共同的比例因子,必有

$$dn_{H_2O} = 2dn, \quad dn_{H_2} = -2dn, \quad dn_{O_2} = -dn$$

$dn > 0$ 时反应正向进行,$dn < 0$ 时反应逆向进行.一般地说,对于单相化学反应(4.5.3)式,各组元物质的量的改变 $dn$ 必满足

$$dn_i = \nu_i dn \quad (i = 1, 2, \cdots, k)$$

$dn > 0$ 反应正向进行,$dn < 0$ 反应逆向进行.

以 $h_i$ 表示 $i$ 组元的偏摩尔焓，则在发生化学反应(4.5.3)式以后，系统焓的改变为

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i \tag{4.5.4}$$

我们知道，在等压过程中焓的增加等于系统在过程中从外界吸收的热量. 以 $Q_p$ 表在等压条件下发生化学反应(4.5.3)式时系统从外界吸收的热量，即有

$$Q_p = \Delta H$$

$Q_p$ 称为化学反应(4.5.3)式的定压反应热.

由于焓是态函数，在初态和终态给定后系统焓的变化 $\Delta H$ 就具有确定值，与系统由初态到达终态的过程无关. 由此可知，如果一个反应可以通过两组不同的中间过程达到，两组过程的反应热之和彼此应当相等. 这个结果名为赫斯定律，是赫斯在 1840 年发现的. 赫斯定律的实际重要性体现在应用于计算实验上不能直接测得的反应热. 习题 4.7 是一个例子.

现在讨论单相反应的平衡条件. 假设反应是在等温等压条件下进行的. 设想系统在等温等压条件下发生一个虚变动，在虚变动中 $i$ 组元物质的量的改变 $\delta n_i$ 为

$$\delta n_i = \nu_i \delta n \qquad (i = 1, 2, \cdots, k)$$

由式(4.1.11)知这虚变动所引起的系统的吉布斯函数改变为

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

在等温等压条件下，平衡态的吉布斯函数最小，必有 $\delta G = 0$. 由此可得

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{4.5.5}$$

式(4.5.5)就是单相化学反应(4.5.3)式的化学平衡条件.

如果平衡条件(4.5.5)式未能满足，反应就要进行. 反应进行的方向必使吉布斯函数减少，即

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \tag{4.5.6}$$

由此可知,如果 $\sum_i \nu_i\mu_i<0$,反应将正向进行($\delta n>0$);如果 $\sum_i \nu_i\mu_i>0$,反应将逆向进行($\delta n<0$).

如果给定初态下各组元的物质的量 $n_1^0,\cdots,n_k^0$,终态各组元的物质的量将为

$$n_i=n_i^0+\nu_i\Delta n \qquad (i=1,2,\cdots,k) \tag{4.5.7}$$

只要定出参量 $\Delta n$,就可以由上式确定终态各组元的物质的量.

各组元的化学势是温度、压强和各组元摩尔分数的函数.如果已知各组元的化学势的表达式,由式(4.5.5)可以推求处在化学平衡下的 $\Delta n$.不过要注意,$\Delta n$ 的可能值受下述条件的限制:式(4.5.7)中任何 $n_i$ 都不应为负值.以 $\Delta n_a$ 表示任何 $n_i$ 均非负值时 $\Delta n$ 的最大值,$\Delta n_a$ 相应于反应正向进行的最大限度.以 $\Delta n_b$ 表示任何 $n_i$ 均非负值时 $\Delta n$ 的最小值(代数值最小),$\Delta n_b$ 相应于反应逆向进行的最大限度.$\Delta n$ 的可能值应在这两者之间,即 $\Delta n_b\leqslant\Delta n\leqslant\Delta n_a$.

定义反应度为

$$\varepsilon=\frac{\Delta n-\Delta n_b}{\Delta n_a-\Delta n_b} \tag{4.5.8}$$

当反应正向进行达到最大限度时,$\varepsilon=1$;当反应逆向进行达到最大限度时,$\varepsilon=0$.

如果由化学平衡条件(4.5.5)式求得的 $\Delta n$ 满足 $\Delta n_b\leqslant\Delta n\leqslant\Delta n_a$,反应就达到平衡.终态各组元的物质的量可根据式(4.5.7)由 $\Delta n$ 算出.如果由化学平衡条件算得的 $\Delta n$ 大于 $\Delta n_a$ 或小于 $\Delta n_b$,化学反应将由于某组元物质的耗尽而停止.这时系统并不满足化学平衡条件(4.5.5)式而化学反应已经完成.反应度为 1 或 0.

## §4.6 混合理想气体的性质

由上节的讨论可知,要由平衡条件确定一个化学反应的反应

度，必须知道多元系中各组元的化学势．本节讨论混合理想气体的热力学函数，根据所得的化学势在下节中分析理想气体化学反应的平衡问题．

设混合气体含有 $k$ 个组元，各组元的物质的量分别为 $n_1,\cdots,n_k$．混合气体的温度为 $T$，体积为 $V$．实验指出，混合气体的压强等于各组元的分压之和：

$$p=\sum_i p_i \tag{4.6.1}$$

式中 $p_i$ 是 $i$ 组元的分压．它是 $n_i$ mol 的 $i$ 组元单独存在，且与混合气体具有相同温度和体积时的压强．式(4.6.1)称为道尔顿分压定律．这定律对实际气体并不完全正确，只是低压下的极限性质，因而只适用于混合理想气体．

由理想气体的物态方程，有

$$p_i=n_i\frac{RT}{V} \tag{4.6.2}$$

代入式(4.6.1)得

$$pV=(n_1+n_2+\cdots+n_k)RT \tag{4.6.3}$$

式(4.6.3)就是混合理想气体的物态方程．

将(4.6.2)与(4.6.3)二式加以比较，可以得到 $i$ 组元的分压 $p_i$ 与混合气体的总压强 $p$ 的关系：

$$\frac{p_i}{p}=\frac{n_i}{n_1+\cdots+n_k}=x_i \tag{4.6.4}$$

式中 $x_i$ 是 $i$ 组元的摩尔分数．

实验指出，一个能够通过半透膜的组元，它在膜两边的分压在平衡时相等．现在我们根据这个实验事实推求混合气体的内能和熵．假设半透膜的一边是混合气体，另一边是纯 $i$ 组元气体．在§4.2 中说过，如果 $i$ 组元可以通过半透膜，则达到平衡时，两边的温度必须相等，$i$ 组元在两边的化学势也必须相等，加上组元 $i$ 在两边的分压也相等，即有

$$\mu_i = \mu'(T, p_i) \tag{4.6.5}$$

式中 $\mu_i$ 是 $i$ 组元在混合理想气体中的化学势，$\mu'$ 是纯 $i$ 组元理想气体的化学势. 式(2.4.15)和式(2.4.16)给出了纯理想气体的化学势，因此根据式(4.6.5)可以求得

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln\ p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \tag{4.6.6}$$

其中

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int c_{pi}\mathrm{d}T - \frac{s_{i0}}{R} \tag{4.6.7}$$

$c_{pi}$ 是 $i$ 组元理想气体的定压摩尔热容量，$h_{i0}$ 和 $s_{i0}$ 是 $i$ 组元理想气体的摩尔焓常数和摩尔熵常数. 如果理想气体的热容量可以看作常量，则由式(2.4.16′)可得 $\varphi_i$ 为

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R}\ln\ T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R} \tag{4.6.8}$$

根据式(4.1.8)，混合理想气体的吉布斯函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \tag{4.6.9}$$

式(4.6.9)是混合理想气体的特性函数 $G(T, p, n_1, \cdots, n_k)$. 由

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

得

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \tag{4.6.10}$$

这正是式(4.6.3)，即混合理想气体的物态方程. 由

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

得

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln(x_i p) + s_{i0}\right] \tag{4.6.11}$$

式(4.6.11)给出了混合理想气体的熵. 它表明，混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和. $i$ 组元的分熵是 $n_i$ mol 的 $i$ 组元单独存

在且与混合理想气体有相同温度和体积时的熵. 由 $H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}$,得

$$H = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \mathrm{d}T + h_{i0} \right] \tag{4.6.12}$$

式(4.6.12)给出混合理想气体的焓. 它说明,混合理想气体的焓是各组元的分焓之和. 在§1.7中说过,理想气体的焓只是温度的函数. 各组元无论是具有混合理想气体的温度和体积(因而其压强为分压),还是具有混合理想气体的温度和压强(因而其体积为分体积,各组元的分体积之和等于混合理想气体的体积),其焓值都是相同的. 如果各组元混合前具有混合理想气体的温度和压强,气体的混合过程就是一个等温等压扩散过程. 我们知道,系统在等压过程中吸收的热量等于系统的焓的增量. 根据式(4.6.12),理想气体在混合前后的焓值相等,所以理想气体在等温等压混合过程中与外界没有热量交换.

由 $U = G - T\frac{\partial G}{\partial T} - p\frac{\partial G}{\partial p}$,可以求得混合理想气体的内能

$$U = \sum_i n_i \left[ \int c_{Vi} \mathrm{d}T + u_{i0} \right] \tag{4.6.13}$$

式(4.6.13)表明,混合理想气体的内能等于分内能之和.

从微观角度看,混合理想气体的压强(内能、焓)等于其分压(分内能、分焓)之和的原因是,在理想气体中分子之间没有相互作用.

现在对混合理想气体的熵作进一步的讨论. 将式(4.6.11)改写成

$$S = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln p + s_{i0} \right] + C \tag{4.6.14}$$

其中

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i \tag{4.6.15}$$

因为 $x_i < 1$,式(4.6.15)中 $C$ 必大于零. 式(4.6.14)右方的第一项

是各组元气体单独存在且具有混合理想气体的温度和压强时的熵之和，因此右方第二项 $C$ 是各组元气体在等温等压混合后的熵增.

假设有两气体，物质的量各为 $n$，令它们在等温等压下混合. 由式(4.6.15)可知，混合后的熵增为

$$C=2nR\ln 2 \tag{4.6.16}$$

这结果与气体的具体性质无关. 不过应当强调，由于在导出式(4.6.9)时用了膜平衡条件，式中的 $\sum_i$ 是对不同的气体求和，因而式(4.6.15)和(4.6.16)仅适用于不同气体. 对于同种气体，由熵的广延性可知，“混合”后气体的熵应等于“混合”前两气体的熵之和. 用满足广延性要求的熵的表达式(1.15.4)和(1.15.5)计算同种气体等温等压混合的熵变也得 $C=0$[①]. 因此，由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由 $2nR\ln 2$ 突变为零. 这称为吉布斯佯谬.

吉布斯佯谬是经典统计物理所不能解释的，在量子统计物理中才得到透彻的解释. 统计物理认为同种气体由全同粒子组成. 根据经典力学，全同粒子是可以分辨的. 因此在经典统计看来，不论是同种气体还是不同气体，气体的混合都是扩散过程，熵增为式(4.6.16)给出的值. 而根据量子力学，全同粒子是不可分辨的. 同种气体“混合”前后的状态是完全相同而无法区分的. 同种气体的“混合”不构成扩散过程. 正是粒子从不同到全同的突变导致上述熵的突变. 从这里可以看出，微观粒子的全同性和不可分辨性对熵的数值有决定性的影响. 在统计物理部分我们会详细讨论这个问题.

〔例〕实验发现，稀溶液中某溶质蒸气的分压与该溶质在溶液

① 如果将式(1.15.4)中的 $S_0$ 误认为是与 $n$ 无关的常数，将得到 $C=2nR\ln 2$ 的错误结论.

中的摩尔分数成正比. 这结果称为亨利定律. 如果在任何浓度下亨利定律均成立,溶液称为理想溶液. 求理想溶液各组元的化学势.

〔解〕将稀溶液的饱和蒸气看作混合理想气体. 根据式(4.6.6),蒸气中 $i$ 组元的化学势为

$$\mu_i = RT[\varphi_i(T) + \ln p_i]$$

以 $x_i^L$ 表溶液中 $i$ 溶质的摩尔分数,有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i}\left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p}$$

$$= RT \frac{\partial}{\partial x_i^L}\ln p_i = \frac{RT}{x_i^L}$$

最后一步用了亨利定律. 积分得

$$\mu_i(T,p) = g_i(T,p) + RT\ln x_i^L \tag{4.6.17}$$

上式给出了 $i$ 溶质蒸气的化学势. 平衡时 $i$ 组元在两相中的化学势相等,所以上式也是稀溶液中溶质的化学势. 对于理想溶液,$x_i^L$ 可取 0 至 1 的任何值. 因此上式适用于理想溶液中包括溶剂的任何组元. 令 $x_i^L \to 1$,知 $g_i(T,p)$是纯 $i$ 组元的化学势.

理想溶液和稀溶液的性质可以参看习题 4.3～4.6.

## §4.7 理想气体的化学平衡

在研究气体的化学反应时,可以用理想气体的理论作为第一级近似. 由 §4.5 我们知道,化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \tag{4.7.1}$$

的平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{4.7.2}$$

将式(4.6.6)给出的混合理想气体各组元的化学势 $\mu_i$ 代入式(4.7.2),可得

$$RT \sum_i \nu_i [\varphi_i(T) + \ln p_i] = 0$$

定义

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T) \tag{4.7.3}$$

$K_p$ 称为化学反应(4.7.1)的定压平衡常量,简称平衡常量.它是温度的函数.利用 $K_p$ 可以将平衡条件表为

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \tag{4.7.4}$$

式(4.7.4)给出的气体反应达到平衡时各组元分压之间的关系,称为质量作用律.

将 $p_i = x_i p$ 代入式(4.7.4),得

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T,p) \tag{4.7.5}$$

式中的 $K(T,p)$与 $K_p$ 的关系为

$$K(T,p) = p^{-\nu} K_p \left(\nu = \sum_i \nu_i\right) \tag{4.7.6}$$

$K(T,p)$是温度和压强的函数,也称为平衡常量.对于 $\nu=0$ 的气体反应,$K(T,p)=K_p$,这时 $K(T,p)$只是温度的函数.式(4.7.5)给出达到平衡时各组元的摩尔分数之间的关系,是质量作用律的另一表达式.值得注意,根据式(4.7.4)和式(4.7.5),达到平衡后混合理想气体中各组元的分压(摩尔分数)的连乘积与各组元的初始分压(摩尔分数)无关.

顺便提及,比较(4.6.4)和(4.6.17)二式可知,理想溶液的化学平衡条件也具有质量作用律(4.7.5)式的形式.

假如平衡条件(4.7.4)未被满足,反应(4.7.1)式就要进行.根据式(4.5.6),反应正向进行的条件是

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

即

$$\sum_i \nu_i [\varphi_i + \ln p_i] < 0$$

或

$$\prod_i p_i^{\nu_i} < K_p \tag{4.7.7}$$

如果已知某一化学反应的平衡常量，在给定初态各组元的物质的量时，由质量作用律(4.7.5)式可以求得反应达到平衡时终态各组元的物质的量. 以式(4.5.2)的反应为例，设将$\frac{1}{2}$ mol 的 $H_2S$，$\frac{3}{4}$ mol 的 $H_2O$，2 mol 的 $H_2$，1 mol 的 $SO_2$ 引入容器，化学反应



$$H_2S + 2H_2O - 3H_2 - SO_2 = 0 \tag{4.5.2}$$

的平衡条件为

$$\mu_{H_2S} + 2\mu_{H_2O} - 3\mu_{H_2} - \mu_{SO_2} = 0$$

对于所给定的初态，由式(4.5.7)得终态各组元的物质的量为

$$n_{H_2S} = \frac{1}{2} + \Delta n$$

$$n_{H_2O} = \frac{3}{4} + 2\Delta n$$

$$n_{H_2} = 2 - 3\Delta n$$

$$n_{SO_2} = 1 - \Delta n$$

四式相加得终态的物质的量为

$$n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n \tag{4.7.8}$$

由(4.7.8)及(4.6.4)二式可以算得各组元的摩尔分数. 例如 $x_{H_2S}$ 为

$$x_{H_2S} = \frac{0.5 + \Delta n}{4.25 - \Delta n} \tag{4.7.9}$$

对其它组元也可求得相应的公式. 代入式(4.7.5)得

$$\frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3(1 - \Delta n)} = pK_p(T) \tag{4.7.10}$$

如果已知平衡常量，由式(4.7.10)可以求得 $\Delta n$，代入(4.7.9)式及其它相应的公式即可求得达到平衡时各组元的摩尔分数.

根据(4.7.3)和(4.6.7)二式可以求得平衡常量的热力学公式:

$$\ln K_p = -\frac{\sum\limits_i \nu_i h_{0i}}{RT} + \frac{1}{R}\sum_i \nu_i \int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_{pi}\,\mathrm{d}T + \frac{\sum\limits_i \nu_i s_{0i}}{R} \tag{4.7.11}$$

如果温度变化的范围不大，气体的热容量可以看作常数，则根据式(4.6.8)可将式(4.7.11)简化为

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C\ln T + B \tag{4.7.12}$$

其中

$$A = \frac{\sum\limits_i \nu_i h_{0i}}{R},\quad B = \sum_i \frac{\nu_i(s_{0i} - c_{pi})}{R},\quad C = \frac{\sum\limits_i \nu_i c_{pi}}{R}$$

平衡常量也可以直接由实验测定.仍以水的化合和分解为例，假设在某一高温下，反应



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

的正过程与逆过程达到平衡，形成 $H_2O$、$O_2$ 和 $H_2$ 的混合气体.将混合气体迅速冷却，气体的成分不会发生改变.测量气体中各组元的浓度就可以确定原来高温下的平衡常量.

现在讨论四氧化氮的分解:



$$2NO_2 - N_2O_4 = 0 \tag{4.7.13}$$

该反应的平衡条件是

$$K_p(T) = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}p \tag{4.7.14}$$

设在初态有 $n_0$ mol 的 $N_2O_4$，达到平衡后，已经分解的 $N_2O_4$ 的物

质的量为 $n_0\varepsilon$，没有分解的 $N_2O_4$ 的物质的量为 $n_0(1-\varepsilon)$. 由于 1 mol 的 $N_2O_4$ 分解为 2 mol 的 $NO_2$，平衡后的总的物质的量为 $n_0(1+\varepsilon)$. $\varepsilon$ 就是式(4.5.8)所定义的反应度(注意 $\Delta n_a = n_0$，$\Delta n_b = 0$)，现在称它为分解度. 因此

$$x_{NO_2} = \frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}, \quad x_{N_2O_4} = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

代入式(4.7.14)得

$$K_p(T) = \frac{4\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}p \tag{4.7.15}$$

如果平衡常量 $K_p$ 为已知，由式(4.7.15)可以求得分解度与温度和压强的关系. 可以看出，在一定温度下，当总压强减小时分解度将增大，减压有利于分解的进行. 反之，如果测得分解度，也可以由式(4.7.15)求得平衡常量. 在 $N_2O_4$ 分解的问题中，分解度可以由气体的密度定出. 容易证明：

$$\varepsilon = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1 \tag{4.7.16}$$

其中 $\rho_0$ 和 $\rho_e$ 分别是初态和终态时气体的密度.

在很高的温度下，原子可以电离为正离子和电子，正离子和电子也可以复合为原子. 以 A 表原子、$A^+$ 表离子、e 表电子，将反应方程写作：



$$A^+ + e - A = 0 \tag{4.7.17}$$

电离和复合的过程达到平衡时，将形成原子、离子和电子的混合气体. 以 $\varepsilon$ 表示电离度，设初态有 $n_0$ mol 的原子 A，达到平衡后，原子的物质的量为 $n_0(1-\varepsilon)$，离子和电子的物质的量均为 $n_0\varepsilon$，三者的摩尔分数分别为

$$x_A = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \quad x_{A^+} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}, \quad x_e = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

代入质量作用律(4.7.5)式可得

$$\frac{x_{A^+} \cdot x_e}{x_A} = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} = p^{-1}K_p(T) \tag{4.7.18}$$

或

$$\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{p}{K_p(T)}}} \tag{4.7.19}$$

如果将原子、离子和电子看作单原子理想气体，其定压摩尔热容量均为$\frac{5}{2}R$，则由式(4.7.12)可得

$$\ln K_p=-\frac{\Delta H_0}{RT}+\frac{5}{2}\ln T+\text{常数} \tag{4.7.20}$$

代入式(4.7.19)得

$$\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{1+bpT^{-\frac{5}{2}}\mathrm{e}^{\frac{\Delta H_0}{RT}}}} \tag{4.7.21}$$

式中 $\Delta H_0$ 是摩尔电离能，$b$ 是常数．式(4.7.21)给出电离度与电离能及温度和压强的关系，称为萨哈公式．由公式可知，当热运动能量小于电离能($RT<\Delta H_0$)时，电离度 $\varepsilon$ 很小．电离度随温度的升高和压强的减小而增大．萨哈公式在恒星大气物理学中有重要的应用．

## §4.8 热力学第三定律

热力学第三定律是在低温现象的研究中总结出来的一个普遍规律．1906 年能斯特在研究各种化学反应在低温下的性质时引出一个结论，称为能斯特定理，简称能氏定理．它的内容如下：

凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零，即

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T=0 \tag{4.8.1}$$

其中$(\Delta S)_T$ 指在等温过程中熵的改变．

1912 年能斯特根据他的定理推出一个原理，名为绝对零度不能达到原理．这个原理如下：

不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度．

现在通常认为,能氏定理和绝对零度不能达到原理是热力学第三定律的两种表述.

我们首先介绍能氏定理是怎样通过对低温化学反应的分析引出来的.在§1.18中我们曾经证明,在等温等压过程中,系统的变化总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的,因此可以用吉布斯函数的减少作为过程趋向的标志.如果所研究的过程是一个化学反应,那么吉布斯函数的减少就相当于这个反应的亲和势.我们定义在等温等压过程中一个化学反应的亲和势 $A$ 为

$$A = -\Delta G \tag{4.8.2}$$

对于等温等容条件下的化学反应,化学亲和势是自由能的减少.为明确起见,我们先考虑等温等压过程.

在一个长时期内,人们曾经根据汤姆孙和伯特洛原理来判定化学反应的方向.汤-伯原理是一个经验规律.它认为,化学反应是朝着放热即 $\Delta H<0$ 的方向进行的.在低温下(有些反应甚至在室温附近)从 $\Delta G<0$ 和 $\Delta H<0$ 两个不同的判据往往得到相似的结论.能斯特就是在企图探索这两个判据的联系时发现能氏定理的.

我们知道,在等温过程中

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4.8.3}$$

由于 $\Delta S$ 有界,在 $T\to 0$ 时显然有 $\Delta G = \Delta H$.这当然不足以说明在一个温度范围内 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 近似相等.将式(4.8.3)除以 $T$,得

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \tag{4.8.4}$$

在 $T\to 0$ 时上式左方是不定式 $\frac{0}{0}$,应用洛必达法则,得

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = \lim_{T\to 0}\Delta S \tag{4.8.5}$$

如果假设

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{4.8.6}$$

则 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 在 $T\to 0$ 处不但相等而且有相同的偏导数. 再根据 $S=-\frac{\partial G}{\partial T}$和式(4.8.6)可知

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta G\right)_0=-\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T=0 \tag{4.8.7}$$

因此,由式(4.8.5)得

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta H\right)_0=\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta G\right)_0=0 \tag{4.8.8}$$

这就是说,$\Delta G$ 和 $\Delta H$ 随 $T$ 变化的曲线,在 $T\to 0$ 处不但相等相切而且公切线与 $T$ 轴平行,如图 4.4 所示. 因此,在式(4.8.6)的假

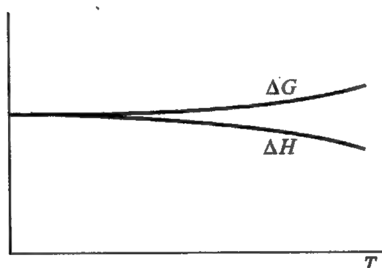



图 4.4

设下,在低温范围内 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 是近似相等的. 这就说明为什么 $\Delta G<0$ 和 $\Delta H<0$ 两个不同的判据在低温下往往得到相似的结论. 式(4.8.6)假设在等温等压和 $T\to 0$ 的条件下,系统在化学反应前后的熵变为零. 如果反应是在等温等容条件下进行的,只要将 $\Delta H$ 换为 $\Delta U$,$\Delta G$ 换为 $\Delta F$,上述分析完全适用. 不过这时式(4.8.6)中的$(\Delta S)_T$ 应理解为在等温等容和 $T\to 0$ 的条件下,化学反应前后的熵变.

如果将假设(4.8.6)式进一步推广到任意的等温过程,就得到能氏定理(4.8.1)式. 能氏定理提出后,经过近 30 年的实验和理论研究,从它引出的大量推论都为实验所证实,它的正确性才得到肯

定.现在人们公认,能氏定理是独立于热力学第一定律和第二定律的另一规律,即热力学第三定律.

以 $T$、$y$ 表示状态参量,式(4.8.1)也可表示为

$$S(0,y_B)=S(0,y_A) \tag{4.8.9}$$

式(4.8.9)表明,当 $T\to 0$ 时熵的数值与状态参量 $y$ 的数值无关,是一个绝对常数.应当注意,上式所说参量 $y$ 的改变应当在广泛的意义上理解.它不但包括例如体积 $V$ 和压强 $p$ 的改变,也包括物质系统的化学变化.既然 $S(0,y)$是一个与状态参量 $y$ 无关的绝对常量,普朗克提出,可以选择这个绝对常量为零.据此确定的熵称为绝对熵.

现在我们根据能氏定理研究温度趋于绝对零度时物质的一些性质.

麦氏关系给出

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

根据能氏定理,当绝对温度趋于零时,物质的熵趋于一个与体积和压强无关的绝对常量,即

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=0,\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=0$$

因此

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=0,\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0 \tag{4.8.10}$$

以绝对零度为参考态,熵 $S(T,V)$可表为

$$S(T,V)=\int_0^T \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T \tag{4.8.11}$$

由于熵的值 $S(T,V)$应该是有限的,如果在 $T$ 趋于零时 $C_V$ 不趋于零,式(4.8.11)的被积函数将发散,因此在 $T$ 趋于零时 $C_V$ 必趋于零.

如果以 $T$,$p$ 为状态参量,则有

$$S(T,p)=\int_0^T \frac{C_p}{T}dT \tag{4.8.12}$$

同理可知在 $T$ 趋于零时 $C_p$ 亦必趋于零.

一般来说,熵的表达式(4.8.11)和(4.8.12)适用于固态.这是因为液态或气态一般只存在于较高的温度范围.为了求得液态或气态的熵,可以将由上述两式得到的固态的熵加上由固态转变为液态和气态时熵的增值.

能氏定理不仅适用于稳定的平衡状态,也适用于亚稳的平衡状态.我们以硫为例加以说明[①].硫有单斜晶和正交晶两种结晶状态,常压下相变温度 $T_0=367$ K. $T_0$ 以上单斜晶、$T_0$ 以下正交晶是稳定的.如果在 $T_0$ 以上将单斜晶硫迅速冷却至 $T_0$ 以下,样品将被冻结在单斜晶而处在亚稳态.如前所述,处在亚稳状态的系统在发生较大涨落时会过渡到稳定的平衡状态.低温下发生较大涨落的可能性很小,因此样品可以长时间处在单斜晶态.温度为 $T_0$ 的单斜晶硫的熵 $S^{\mathrm{m}}(T_0)$ 可以通过下面两个表达式计算:

$$S^{\mathrm{m}}(T_0)=S^{\mathrm{m}}(0)+\int_0^{T_0}\frac{C_p^{\mathrm{m}}}{T}dT \tag{4.8.13}$$

$$S^{\mathrm{m}}(T_0)=S^{\mathrm{r}}(0)+\int_0^{T_0}\frac{C_p^{\mathrm{r}}}{T}dT+\frac{L}{T_0} \tag{4.8.13'}$$

式中上标 m 指单斜晶、r 指正交晶,$L$ 表两晶态的相变潜热.由实测的热容量和潜热数据算得

$$S^{\mathrm{m}}(T_0)-S^{\mathrm{m}}(0)=37.82\pm0.40\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S^{\mathrm{m}}(T_0)-S^{\mathrm{r}}(0)=37.95\pm0.20\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}.$$

二者在实验误差范围内相等表明 $S^{\mathrm{m}}(0)=S^{\mathrm{r}}(0)$,即能氏定理对亚稳态的单斜晶硫也是适用的.其它一些晶体也有类似的结果[②].然而必须强调,对于不处在热力学平衡状态的物质,例如玻璃,能

---

① Eastman, E. D. etal, *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 145(1937).

② 例如, Stephenson, C. C. etal, *J. Chem. phys.* 5, 149(1937).

氏定理不适用①.

最后,我们讨论能氏定理和绝对零度不能达到原理的关系.这里不准备讲述二者等效的证明②.我们只指出,根据能氏定理,$T=0$ 的等温线和 $S=S(0)$[如果采用普朗克提出的绝对熵则 $S(0)=0$]的等熵线是重合的.由于等熵线不相交,不可能通过可逆绝热过程(等熵过程)使一个物体从 $T\neq 0$ 的状态变到 $T=0$ 的状态,如图 4.5 所示.

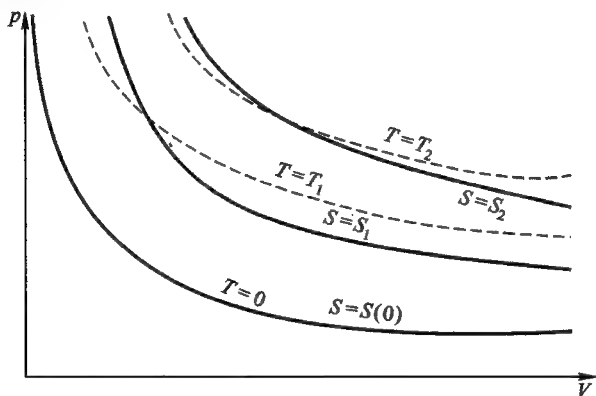



图 4.5

## 习 题

4.1 若将 $U$ 看作独立变数 $T,V,n_1,\cdots,n_k$ 的函数,试证明:

(i) $U=\sum_i n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}$

---

① Gibson, G. E. and Giauque, W. F., *J. Amer. Chem. Soc.* 45, 93(1923); Simon, F. and Lange, F., *Zeit für phys.* 38, 227(1926).

② 参阅:Zemansky, M. W. and Dittman, R. H., *Heat and Thermodynamics*, 6th edition Mcgraw-Hill International Book Company, 1981, 第 516 页.

(ⅱ) $u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}$

4.2　证明 $\mu_i(T, p, n_1, \cdots, n_k)$ 是 $n_1, \cdots, n_k$ 的零次齐函数，

$$\sum_j n_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right) = 0$$

4.3　二元理想溶液具有下列形式的化学势：

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT\ln x_1$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT\ln x_2$$

其中 $g_i(T, p)$ 为纯 $i$ 组元的化学势，$x_i$ 是溶液中 $i$ 组元的摩尔分数．当物质的量分别为 $n_1$、$n_2$ 的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液时，试证明混合前后

(1) 吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$$

(2) 体积不变 $\Delta V = 0$

(3) 熵变 $\Delta S = -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$

(4) 焓变 $\Delta H = 0$，因而没有混合热．

(5) 内能变化为何？

4.4　理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT\ln x_i$$

(1) 假设溶质是非挥发性的．试证明，当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时，相平衡条件为

$$g'_1 = g_1 + RT\ln(1 - x)$$

其中 $g'_1$ 是蒸气的摩尔吉布斯函数，$g_1$ 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数，$x$ 是溶质在溶液中的摩尔分数．

(2) 求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸气压随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1 - x}$$

(3) 将上式积分，得

$$p_x = p_0(1 - x)$$

其中 $p_0$ 是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压，$p_x$ 是溶质浓度为 $x$ 时的饱和蒸气压．上式表明，溶液中溶剂饱和蒸气压的降低与溶质的摩尔分数成正比．该公式称为拉马定律．

4.5　承 4.4 题：

(1) 试证明，在一定压强下，溶剂沸点随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

其中 $L$ 为溶剂的气化热.

(2) 假设 $x \ll 1$. 试证明，溶液沸点升高与溶质在溶液中的浓度的关系为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x$$

4.6　如图 4.6 所示，开口玻璃管底端有半透膜将管中糖的水溶液与容器内的水隔开. 半透膜只让水透过，不让糖透过. 实验发现，糖水溶液的液面比容器内水的液面上升一个高度 $h$，表明在同样温度下糖水溶液的压强 $p$ 与水的压强 $p_0$ 之差为 $p - p_0 = \rho gh$. 这一压强差称为渗透压. 从理想溶液化学势的表达式可知，如果糖的水溶液与纯水具有相同的压强和温度，糖水溶液的化学势将低于纯水的化学势. 因此水将从容器流入玻璃管，直到糖水的压强增为 $p$、两相的化学势相等而达到平衡. 平衡时有

$$g_1(T, p) + RT\ln(1-x) = g_1(T, p_0)$$

其中 $g_1$ 为纯水的摩尔吉布斯函数，$x$ 是糖的摩尔分数，$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$. 试据此证明

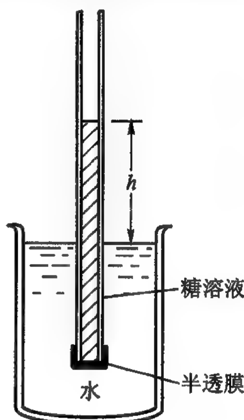



图　4.6

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 $V = n_1 v_1$（$v_1$ 是水的摩尔体积），近似等于糖水溶液的体积.

4.7　实验测得碳燃烧为二氧化碳和一氧化碳燃烧为二氧化碳的燃烧热 $Q = -\Delta H$，其数值分别如下：



$$CO_2 - C - O_2 = 0 \qquad \Delta H = -3.951\,8 \times 10^5\,\text{J}$$



$$CO_2 - CO - \frac{1}{2}O_2 = 0 \qquad \Delta H = -2.828\,8 \times 10^5\,\text{J}$$

试根据赫斯定律计算碳燃烧为一氧化碳的燃烧热.

〔答：$CO-C-\frac{1}{2}O_2=0, \Delta H=-1.123\ 0\times10^5 J$〕

4.8　绝热容器中有隔板隔开，一边装有 $n_1$ mol 的理想气体，温度为 $T$，压强为 $p_1$；另一边装有 $n_2$ mol 的理想气体，温度亦为 $T$，压强为 $p_2$。今将隔板抽去，

(1) 试求气体混合后的压强；

(2) 如果两种气体是不同的，计算混合后的熵增；

(3) 如果两种气体是相同的，计算混合后的熵增。

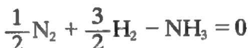
〔答：(1) $p=\frac{n_1+n_2}{V_1+V_2}RT$

(2) $\Delta S=n_1 R\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+n_2 R\ln\frac{V_1+V_2}{V_2}$

(3) $\Delta S=(n_1+n_2)R\ln\frac{V_1+V_2}{n_1+n_2}-n_1 R\ln\frac{V_1}{n_1}-n_2 R\ln\frac{V_2}{n_2}$〕

〔提示：应用公式(1.15.4)和(1.15.5)计算。〕

4.9　试证明，在 $NH_3$ 分解为 $N_2$ 和 $H_2$ 的反应中



$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2-NH_3=0$$

平衡常量可表为

$$K_p=\frac{\sqrt{27}}{4}\times\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}p$$

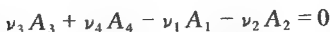
如果将反应方程写作



$$N_2+3H_2-2NH_3=0$$

平衡常量为何？

4.10　$n_0\nu_1$ mol 的气体 $A_1$ 和 $n_0\nu_2$ mol 的气体 $A_2$ 的混合物在温度 $T$ 和压强 $p$ 下所占体积为 $V_0$，当发生化学变化



$$\nu_3 A_3+\nu_4 A_4-\nu_1 A_1-\nu_2 A_2=0$$

并在同样的温度和压强下达到平衡时，其体积为 $V_e$。试证明反应度 $\varepsilon$ 为

$$\varepsilon=\frac{V_e-V_0}{V_0}\cdot\frac{\nu_1+\nu_2}{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$$

4.11　试根据第三定律证明，在 $T\to0$ 时，表面张力系数与温度无关，即 $\frac{d\sigma}{dT}\to0$。

4.12 试根据第三定律证明,在 $T\to 0$ 时,一级相变两相平衡曲线的斜率 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ 为零.

4.13 热力学第三定律要求遵从居里-外斯定律

$$\mathscr{M}=\frac{C}{T-T_c}\mathscr{H}$$

的顺磁性固体,在足够低的某一温度发生相变,试加证明.

〔注:不同物质的相变温度可以有很大的差异,例如 Fe 为 1 043 K, $FeSO_4$ 为 23 K.〕

4.14 设在压强 $p$ 下,物质的熔点为 $T_0$,相变潜热为 $L$,固相的定压热容量为 $C_p$,液相的定压热容量为 $C_p'$.试求液体的绝对熵的表达式.

$$\left[\text{答}: S=\int_0^{T_0}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T+\frac{L}{T_0}+\int_{T_0}^{T}C_p'\mathrm{d}T\right]$$

4.15 试根据第三定律讨论图 4.7(a)、(b)两图中哪一个图是正确的?图上画出的是顺磁性固体在 $\mathscr{H}=0$ 和 $\mathscr{H}=\mathscr{H}_i$ 时的 $S-T$ 曲线.

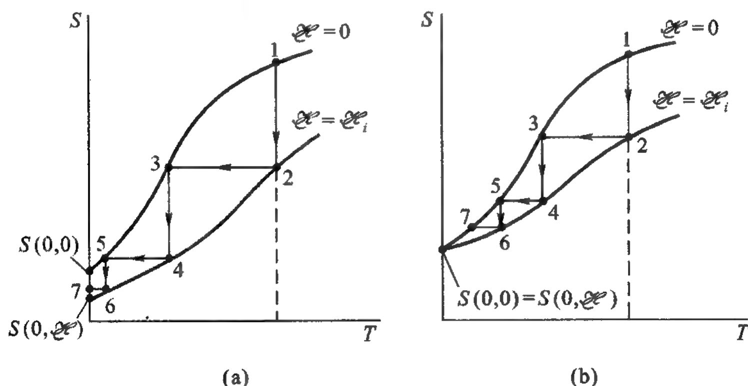



图 4.7

# 第五章 不可逆过程热力学简介

## §5.1 局域平衡 熵流密度与局域熵产生率

前面几章讲述了平衡态热力学.对于不可逆过程,从平衡态热力学只能得到非常有限的信息.例如,可以根据热力学函数的不等式判断过程的方向;如果不可逆过程的初态和终态都是平衡态,可以通过初态和终态之间热力学函数之间的关系求得整个过程的总效应.我们知道,自然界中存在大量的不可逆过程,例如热传导、扩散等输运过程,化学反应过程,乃至生命过程,等等.在不可逆过程中系统经历一系列的非平衡态.将热力学方法推广到非平衡的情形,对不可逆过程本身进行研究无疑是很有意义的.

在第一章中我们根据热力学第二定律得到下述不等式:

$$dS \geqslant \frac{đQ}{T} \tag{5.1.1}$$

式中等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程.可以将上式推广为下述等式:

$$dS = d_e S + d_i S \tag{5.1.2}$$

式中 $d_e S$ 是由于系统与外界交换物质和能量所引起的系统熵变,它是可正可负的;$d_i S$ 表示系统内部发生的过程引起的熵产生,它不会取负值.如果系统内部发生的过程是可逆的,熵产生 $d_i S = 0$;如果系统内部发生的过程是不可逆的,熵产生 $d_i S > 0$.对于孤立系统 $d_e S = 0$,故 $dS = d_i S \geqslant 0$,这就是熵增加原理.对于闭系 $d_e S = \frac{đQ}{T}$,这就是式(5.1.1),这时 $d_e S$ 的正负取决于系统是吸热还是

放热. 对于开系,系统与外界的物质交换也会引起 $d_eS$. 为了建立不可逆过程热力学,需要计算各种不可逆过程的 $d_iS$ 和 $d_eS$.

在平衡态热力学中,我们得到了热力学基本方程(4.1.12),在本章中我们将该式改写为

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \tag{5.1.3}$$

式中 $N_i$ 是 $i$ 组元的分子数,相应地 $\mu_i$ 是一个 $i$ 分子的化学势. 上式给出系统在两个相邻平衡态的熵、内能、体积和分子数之差的关系. 对于系统在不可逆过程中所经历的非平衡状态,我们限于讨论下述情形:整个系统虽然处在非平衡状态,如果将系统分成若干个小部分,使每一小部分仍然是含有大量粒子的宏观系统,由于各部分之间只通过界面区域的分子发生相互作用,且各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多,各小部分可以近似处在局域平衡的状态. 在这情形下,每一小部分的温度、压强、化学势、内能、熵、粒子数等就都有确定的意义. 我们假设这些局域热力学量的改变仍然满足热力学基本方程(5.1.3). 在本章后面要讨论的问题中,可以略去基本方程中的 $-pdV$ 项①. 将全式除以局域体积可以得到联系局域熵密度 $s$、内能密度 $u$ 和粒子数密度 $n_i$ 的方程式:

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.1.4}$$

对于广延量(例如内能、熵、粒子数),整个系统的量可以表为

$$U = \int u d\tau, \quad S = \int s d\tau, \quad N_i = \int n_i d\tau \tag{5.1.5}$$

对于强度量(例如温度、化学势),系统不具有统一的数值.

式(5.1.4)对于局域热力学量仍然成立,在不可逆过程热力学中是个假设,其正确性由其推论与实际相符而得到肯定. 统计物理

---

① 如果牵涉流体力学问题,该项不能略去.

学可以分析上述假设的正确性及其适用的限度①.

在局域平衡情形下,可以将局域熵密度的增加率写成如下的形式:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_S + \Theta \tag{5.1.6}$$

式中 $\boldsymbol{J}_S$ 是单位时间内流过单位截面的熵,称为熵流密度,$\Theta$ 是单位时间内单位体积中产生的熵,称为局域熵产生率.根据式(5.1.5),整个系统熵的增加率可以表为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int s\mathrm{d}\tau = \int \frac{\partial s}{\partial t}\mathrm{d}\tau$$
$$= \int [-\nabla \cdot \boldsymbol{J}_S + \Theta]\mathrm{d}\tau$$

利用高斯定理将右方第一项化为面积分,得

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\oint \boldsymbol{J}_S \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma} + \int \Theta \mathrm{d}\tau \tag{5.1.7}$$

上式右方第一项表示单位时间内通过系统表面从外界流入的熵,第二项表示单位时间内系统各体积元的熵产生之和.与式(5.1.2)比较知

$$\frac{\mathrm{d_e}S}{\mathrm{d}t} = -\oint \boldsymbol{J}_S \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}, \quad \frac{\mathrm{d_i}S}{\mathrm{d}t} = \int \Theta \mathrm{d}\tau \tag{5.1.8}$$

由于在任何宏观区域中不可逆过程的熵产生都是恒正的,故有 $\Theta \geqslant 0$.

式(5.1.6)或(5.1.7)只是一种形式的表示.需要对具体的不可逆过程求得熵流密度和局域熵产生率的具体表达式.下面我们介绍两个例子.

当物体各处温度不均匀时,物体内部将发生热传导过程.我们首先讨论单纯的热传导过程.考虑物体中一个固定的体积元,在单

---

① de Groot, S. R. and Mazur, P., *Nonequilibrium Thermodynamics*, North Holland Publishing company, 1962,第九章.

纯的热传导过程中,体积元中物质内能的增加是热量流入的结果.以 $\boldsymbol{J}_q$ 表示单位时间内流过单位截面的热量,称为热流密度,则内能密度的增加率为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_q \tag{5.1.9}$$

式(5.1.9)表达能量守恒定律.

对于单纯的热传导过程,式(5.1.4)简化为

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u \tag{5.1.10}$$

由上式得局域熵密度的增加率为

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} \tag{5.1.11}$$

将式(5.1.9)代入,得

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla \cdot \boldsymbol{J}_q$$

但

$$\frac{1}{T}\nabla \cdot \boldsymbol{J}_q = \nabla \cdot \frac{\boldsymbol{J}_q}{T} - \boldsymbol{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

故有

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{J}_q}{T} + \boldsymbol{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \tag{5.1.12}$$

上式表明,局域熵密度的增加率可以分为两部分:$-\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{J}_q}{T}$是由于热量从体积元外流入而引起的局域熵密度的增加率,$\boldsymbol{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$是体积元中温度梯度导致的热传导过程所引起的局域熵密度的产生率.与式(5.1.6)比较,有

$$\boldsymbol{J}_S = \frac{\boldsymbol{J}_q}{T}, \quad \Theta = \boldsymbol{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \tag{5.1.13}$$

前面说过,温度不均匀性是引起热传导的原因.定义 $\boldsymbol{X}_q = \nabla \frac{1}{T}$,称为热流动力.局域熵密度的产生率 $\Theta$ 可以表为热流密度与热流动

力的乘积：

$$\Theta = \boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} \cdot \boldsymbol{X}_{\mathrm{q}} \tag{5.1.14}$$

假设热传导过程遵从傅里叶定律：

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} = -\kappa \nabla T$$

$\kappa$ 称为热传导系数，则式(5.1.14)可以表为

$$\Theta = \boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} \cdot \nabla \frac{1}{T} = -\boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2} \geqslant 0$$

由于热传导系数 $\kappa$ 恒正，热传导过程中局域熵产生率是恒正的.

如果系统内部除了温度不均匀外，化学势也不均匀，则除了热传导外，还将有物质的输运.现在讨论同时存在热传导和物质输运时局域熵密度的产生率.

考虑物体中一个固定的体积元.体积元中粒子数密度 $n$ 的变化率满足连续性方程：

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_n = 0 \tag{5.1.15}$$

其中 $\boldsymbol{J}_n$ 是粒子流密度.式(5.1.15)是物质守恒定律的表达式.

类似地，体积元中内能密度 $u$ 的变化率满足连续性方程：

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_u = 0 \tag{5.1.16}$$

$\boldsymbol{J}_u$ 称为内能流密度.式(5.1.16)是能量守恒定律的表达式.

由式(5.1.4)可知，当粒子数密度增加 $\mathrm{d}n$ 时，内能密度的增加为 $\mu \mathrm{d}n$，$\mu$ 是一个粒子的化学势.因此当存在粒子流时内能流密度 $\boldsymbol{J}_u$ 可以表示为

$$\boldsymbol{J}_u = \boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} + \mu \boldsymbol{J}_n \tag{5.1.17}$$

即内能流密度是热流密度与粒子流所携带的能流密度之和.

将式(5.1.17)代入式(5.1.16)得

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_{\mathrm{q}} - \nabla \cdot (\mu \boldsymbol{J}_n) \tag{5.1.18}$$

由式(5.1.4)知局域熵密度的增加率为

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{\mu}{T}\frac{\partial n}{\partial t} \tag{5.1.19}$$

将(5.1.15)和(5.1.18)两式代入,得

$$\begin{aligned}\frac{\partial s}{\partial t}&=-\frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q}-\frac{1}{T}\nabla\cdot(\mu\boldsymbol{J}_{n})+\frac{\mu}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{n}\\&=-\nabla\cdot\left(\frac{\boldsymbol{J}_{q}}{T}\right)+\boldsymbol{J}_{q}\cdot\nabla\frac{1}{T}-\frac{\boldsymbol{J}_{n}}{T}\cdot\nabla\mu\end{aligned} \tag{5.1.20}$$

上式右方第一项是由于热量从体积元外流入而引起的局域熵密度的增加率,第二项是体积元中温度梯度导致的热传导过程所引起的局域熵密度产生率,第三项是体积元中化学势梯度导致的物质输运过程所引起的局域熵密度产生率.将上式与式(5.1.6)比较,知

$$\boldsymbol{J}_{S}=\frac{\boldsymbol{J}_{q}}{T},\quad \Theta=\boldsymbol{J}_{q}\cdot\nabla\frac{1}{T}-\frac{\boldsymbol{J}_{n}}{T}\cdot\nabla\mu \tag{5.1.21}$$

前面说过,化学势的不均匀性是引起物质输运的原因.定义 $\boldsymbol{X}_{n}=-\frac{1}{T}\nabla\mu$,称为粒子流动力.局域熵密度产生率 $\Theta$ 可以表为两种流与力的乘积之和:

$$\Theta=\boldsymbol{J}_{q}\cdot\boldsymbol{X}_{q}+\boldsymbol{J}_{n}\cdot\boldsymbol{X}_{n} \tag{5.1.22}$$

式(5.1.22)的形式具有普遍性.当多个不可逆过程同时存在时,局域熵密度可以表为各种不可逆过程的流与力的双线性函数:

$$\Theta=\sum_{k}\boldsymbol{J}_{k}\cdot\boldsymbol{X}_{k} \tag{5.1.23}$$

如前所述,局域熵产生率 $\Theta$ 满足 $\Theta\geqslant 0$,其中等号适用于系统处在平衡态、所有的流量与动力均为零的情形.

## §5.2 线性与非线性过程 昂萨格关系

许多不可逆过程都是物体内部某种性质不均匀性引起的输运过程.例如,物体中温度不均匀引起能量的输运,称为热传导过程;

混合物中各组元浓度不均匀引起物质的输运,称为扩散过程;流体流动时速度不均匀引起动量的输运,称为粘滞现象;导体中的电势差引起电荷的输运,称为导电过程,等等. 对于一系列输运过程都建立了经验规律. 当物体中的不均匀性较小,即偏离平衡不远时,这些经验规律都是线性的. 热传导过程的经验规律是傅里叶定律. 以 $\boldsymbol{J}_q$ 表示单位时间内流过单位截面的热量,称为热流密度. 傅里叶定律指出,热流密度与温度梯度成正比,即

$$\boldsymbol{J}_q = -\kappa \nabla T \tag{5.2.1}$$

其中 $\kappa$ 是热传导系数. 扩散过程的经验规律是菲克定律. 以 $\boldsymbol{J}_n$ 表示混合物中某组元物质在单位时间内流过单位截面的分子数,称为粒子流密度. 菲克定律指出,粒子流密度与该组元的浓度梯度成正比,即

$$\boldsymbol{J}_n = -D \nabla n \tag{5.2.2}$$

其中 $n$ 是该组元的浓度,$D$ 是扩散系数. 导电过程的经验规律是欧姆定律,以 $\boldsymbol{J}_e$ 表示在单位时间内流过单位截面的电量,称为电流密度. 欧姆定律指出,电流密度与电场强度或电势梯度成正比,即

$$\boldsymbol{J}_e = \sigma \mathscr{E} = -\sigma \nabla \mathscr{V} \tag{5.2.3}$$

其中 $\mathscr{E}$ 是电场强度,$\mathscr{V}$ 是电势,$\sigma$ 是电导率. 设流体沿 $y$ 方向流动,在 $x$ 方向上有速度梯度,牛顿粘滞定律指出

$$P_{xy} = \eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} \tag{5.2.4}$$

其中 $P_{xy}$ 是粘滞应力,它等于单位时间内通过法线方向为 $x$ 的单位面积所输运的 $y$ 方向的动量,$\eta$ 是粘滞系数.

我们把在单位时间内通过单位截面所输运的物理量(分子数、电量、动量和能量等)统称为流量,以 $\boldsymbol{J}$ 表示;把引起物理量输运的物体中某种性质的梯度(浓度梯度、电势梯度、速度梯度、温度梯度等)统称为动力,以 $\boldsymbol{X}$ 表示. 在各向同性物体中上述各种输运过程的经验规律都可表述为“流量与动力成正比”,即

$$\boldsymbol{J} = L\boldsymbol{X} \tag{5.2.5}$$

不过,在许多情形下往往有几种流与几种力同时存在,这时将出现不同过程的交叉现象.例如,当温度梯度和浓度梯度同时存在时,温度梯度与浓度梯度都会引起热流,也都会引起粒子流,所以式(5.2.5)应推广为

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l \tag{5.2.6}$$

上式称为线性唯象律,系数 $L_{kl}$ 称为动理系数. $L_{kl}$ 等于一个单位的第 $l$ 种动力所引起的第 $k$ 种流量.

统计物理学可以证明,适当选择流量和动力,使局域熵产生率表达为(5.1.23)式的形式,即

$$\Theta = \sum_k J_k X_k \tag{5.2.7}$$

则动理系数满足关系

$$L_{kl} = L_{lk} \tag{5.2.8}$$

上式称为昂萨格关系.它表述第 $l$ 种力对第 $k$ 种流与第 $k$ 种力对第 $l$ 种流所产生的线性效应的对称性.这关系是微观可逆性在宏观规律上的表现,它不可能根据热力学理论推导出来,在不可逆过程热力学中我们将直接引用这个公式.

现在讨论条件 $\Theta \geqslant 0$ 对动理系数的限制.将式(5.2.6)代入式(5.2.7)可得

$$\Theta = \sum_{kl} L_{hl} X_k X_l \tag{5.2.9}$$

$\Theta \geqslant 0$ 意味着上式是正定二次型.为简单起见,我们讨论存在两个耦合的不可逆过程的情形.这时,式(5.2.9)为

$$\Theta = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \tag{5.2.10}$$

根据线性代数,上式是正定二次型的充要条件为

$$L_{11} > 0, \quad L_{11} L_{22} > \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 \tag{5.2.11}$$

仅当 $X_1 = X_2 = 0$,即不存在流与力、系统处在平衡状态时 $\Theta = 0$.

这是热力学第二定律对动理系数的限制.将昂萨格关系代入,上式简化为

$$L_{11}>0, \quad L_{11}L_{22}>L_{12}^2 \tag{5.2.12}$$

前面介绍了线性不可逆过程的动理系数及其性质.如前所述,线性过程相应于动力小、系统偏离平衡不远的情形.一般地说,以 $J_k(\{X_l\})\equiv J_k(X_1,\cdots,X_l,\cdots)$ 表示流量 $J_k$ 作为各种动力的函数,如果将 $J_k(\{X_l\})$ 在 $\{X_l\}$ 的零点展开,

$$J_k(\{X_l\}) = J_k(0) + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 X_l + \frac{1}{2}\sum_{l,n}\left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n}\right)_0 X_l X_n + \cdots \tag{5.2.13}$$

当所有的动力都为零时,流量也将为零,因此上式右方首项为零.定义

$$L_{kl} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0, \quad L_{kln} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n}\right)_0, \cdots \tag{5.2.14}$$

分别称为动理系数,二阶动理系数,……,它们一般是局域强度量的函数,则式(5.2.13)可改写为

$$J_k = \sum_l L_{kl}X_l + \frac{1}{2}\sum_{l,n} L_{kln}X_lX_n + \cdots \tag{5.2.15}$$

当动力小只需保留展开的一阶项时,流与力呈线性关系,如果需要保留二阶以上的项,则流与力呈非线性关系.实际问题中,在诸如热传导、电导等输运过程,流与力的关系一般是线性的;化学反应中流与力一般呈非线性关系.处在线性区(流与力呈线性关系)与处在非线性区(流与力呈非线性关系)的非平衡系统,其行为有质的不同.我们在后面将分别加以介绍.

## §5.3 温差电现象

将两种不同的金属相连接,并在两接头处保持不同的温度,电

路中将存在温度梯度和化学势梯度，因而同时产生热流和粒子流（电流），出现§5.2 所说的交叉现象．在这情形下，实验观察到五种效应：塞贝克效应、珀尔帖效应、汤姆孙效应、焦耳热效应和热传导过程．焦耳热效应和热传导过程是我们所熟悉的，现在对前三个效应作一介绍．

塞贝克效应是塞贝克在 1827 年发现的．如图 5.1 所示，由金属 A、B 接成的热电偶在两个接头处保持不同的温度 $T$ 和 $T+\mathrm{d}T$，实验发现在电容器中将有电势差：

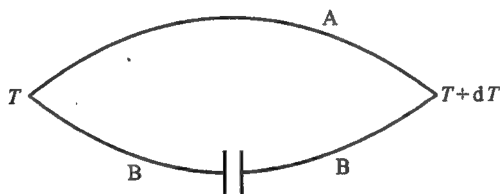



图　5.1

$$\mathrm{d}\mathscr{V}=\varepsilon_{AB}\mathrm{d}T \tag{5.3.1}$$

式中 $\varepsilon_{AB}$ 是该两种金属的温差电动势系数．我们约定这样选择 $\varepsilon_{AB}$ 的符号：如果在高温端电动势驱使电流由金属 A 流向金属 B，$\varepsilon_{AB}$ 为正．$\varepsilon_{AB}$ 取决于两种金属 A、B 的性质，并与温度有关．

珀尔帖效应是珀尔帖在 1834 年发现的．如图 5.2 所示，将两

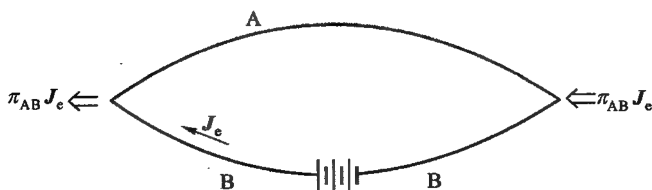



图　5.2

种金属 A、B 相连接，并保持其温度恒定不变. 当有电流通过电路时，实验发现，在一个接头处有热量放出，在另一个接头处则吸收热量，如果将电流反向，则原来吸热的一端变为放热，原来放热的一端变为吸热. 以 $\boldsymbol{J}_e$ 表示由 A 流往 B 的电流密度，单位时间内，单位截面的导线在接头处所吸收的热量为

$$\boldsymbol{J}_{q\pi} = \pi_{AB}\boldsymbol{J}_e \tag{5.3.2}$$

式中 $\boldsymbol{J}_{q\pi}$ 称为珀尔帖热流密度，$\pi_{AB}$ 是该两种金属的珀尔帖系数，取决于两种金属的性质，并与温度有关.

汤姆孙效应是汤姆孙在 1854 年发现的. 当电流通过具有温度梯度的均匀导体时，除了放出焦耳热外，导体还要放出或吸收另外的热量，称为汤姆孙热. 以 $\boldsymbol{J}_e$ 表示电流密度，在单位时间内，单位体积的导体放出的汤姆孙热 $q_T$ 为

$$q_T = -\tau\boldsymbol{J}_e\cdot\nabla T \tag{5.3.3}$$

$\tau$ 称为汤姆孙系数.

珀尔帖效应和汤姆孙效应都与电流密度成正比，当电流反向时，吸热效应便变为放热效应，所以这两个效应是可逆的. 但是，当电路中存在电流和热流时，其中发生的焦耳热效应和热传导过程是不可逆的. 因此应该用不可逆过程热力学理论全面地研究整个温差电现象.

以 $-e$ 表电子的电荷，电流密度 $\boldsymbol{J}_e$ 与电子流 $\boldsymbol{J}_n$ 的关系为 $\boldsymbol{J}_e = -e\boldsymbol{J}_n$. 当电路同时存在电子流与热流时，流与力应表为(5.2.6)的线性律的形式，其中流与力根据式(5.1.20)确定. 设电子流与热流都平行于 $x$ 轴，略去指标 $x$ 不写，即有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}_n &= -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T} \\ \boldsymbol{J}_q &= -L_{12}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{22}\nabla\frac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.3.4}$$

其中已应用昂萨格关系令 $L_{21} = L_{12}$.

当存在电场时，电子在迁移时除携带通常的化学势外，还携带

电能,因此上式中的化学势是电化学势,它包括两项:

$$\mu = \mu_c + \mu_e \tag{5.3.5}$$

其中 $\mu_e = -e\mathscr{V}$ 是电子的静电势能,$\mathscr{V}$ 是电势;$\mu_c$ 是通常的化学势,是温度和电子浓度的函数.

在根据式(5.3.4)进行分析以前,要将其中的动理系数 $L_{11}$、$L_{12}$、$L_{22}$ 换为实验测得的经验常数.

电导率 $\sigma$ 是在温度均匀的条件下,单位电场强度在导体中产生的电流密度:

$$\boldsymbol{J}_e = \sigma \boldsymbol{\mathscr{E}}$$

在导体性质和温度都是均匀的情形下,$\nabla\mu_c = 0$.因此 $\boldsymbol{\mathscr{E}} = -\nabla\mathscr{V} = \frac{1}{e}\nabla\mu_e = \frac{1}{e}\nabla\mu$.所以

$$\sigma = -\frac{e\boldsymbol{J}_n}{\frac{1}{e}\nabla\mu} \tag{5.3.6}$$

令(5.3.4)第一式的 $\nabla T = 0$,与式(5.3.6)比较得

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T} \tag{5.3.7}$$

导热系数是不存在电流的条件下,单位温度梯度所产生的热流密度:

$$\boldsymbol{J}_q = -\kappa\nabla T$$

令(5.3.4)第一式的 $\boldsymbol{J}_n = 0$,然后将(5.3.4)的两式联立,消去 $\nabla\mu$,与上式比较得

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}} \tag{5.3.8}$$

现在求动理系数与温差电动势系数的关系.温差电动势是热电偶中不存在电流时所产生的电势差.如图 5.3 所示,以 $T_1$、$T_2$($T_2 > T_1$)分别表示导体 A、B 两端接头处的温度.在导体 B 中温度为 $T'$ 处接一伏特计.伏特计的电阻很高使其中无电流通过,但

热阻为零.令(5.3.4)

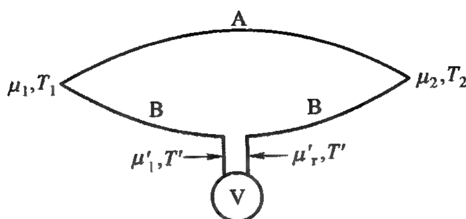



图 5.3

第一式的 $J_n=0$,可得

$$\nabla\mu=-\frac{L_{12}}{TL_{11}}\nabla T \tag{5.3.9}$$

上式对导体 A、B 都成立,因此有

$$\begin{aligned}\mu_2-\mu_1&=\int_{T_1}^{T_2}\left(-\frac{L_{12}^{\mathrm{A}}}{TL_{11}^{\mathrm{A}}}\right)\mathrm{d}T\\ \mu_2-\mu'_r&=\int_{T'}^{T_2}\left(-\frac{L_{12}^{\mathrm{B}}}{TL_{11}^{\mathrm{B}}}\right)\mathrm{d}T\\ \mu'_l-\mu_1&=\int_{T_1}^{T'}\left(-\frac{L_{12}^{\mathrm{B}}}{TL_{11}^{\mathrm{B}}}\right)\mathrm{d}T\end{aligned} \tag{5.3.10}$$

消去 $\mu_1$ 和 $\mu_2$,可得

$$\mu'_r-\mu'_l=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{L_{12}^{\mathrm{B}}}{TL_{11}^{\mathrm{B}}}-\frac{L_{12}^{\mathrm{A}}}{TL_{11}^{\mathrm{A}}}\right)\mathrm{d}T \tag{5.3.11}$$

$r$、$l$ 两点的 $\mu_c$ 相等,故有

$$\eta=\frac{1}{(-e)}(\mu'_r-\mu'_l)=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{-L_{12}^{\mathrm{B}}}{eTL_{11}^{\mathrm{B}}}-\frac{-L_{12}^{\mathrm{A}}}{eTL_{11}^{\mathrm{A}}}\right)\mathrm{d}T$$

由此可得温差电动势系数

$$\epsilon_{\mathrm{AB}}=\frac{-L_{12}^{\mathrm{B}}}{eTL_{11}^{\mathrm{B}}}-\frac{-L_{12}^{\mathrm{A}}}{eTL_{11}^{\mathrm{A}}} \tag{5.3.12}$$

定义导体 A、B 的绝对温差电动势系数 $\varepsilon$ 为

$$\varepsilon_A = \frac{-L_{12}^A}{eTL_{11}^A}, \quad \varepsilon_B = \frac{-L_{12}^B}{eTL_{11}^B} \tag{5.3.13}$$

即有

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_B - \varepsilon_A \tag{5.3.14}$$

由此可知,当 $\varepsilon_B > \varepsilon_A$ 时在高温端电流密度 $J_e$ 由金属 A 流向金属 B.

上面求出了电导率 $\sigma$、导热系数 $\kappa$ 和绝对温差电动势系数 $\varepsilon$ 与动理系数的关系. 式(5.3.4)含有三个动理系数,可以将式(5.3.4)中的动理系数换为经验常数而将式(5.3.4)改写为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}_n &= -\left(\frac{T\sigma}{e^2}\right)\frac{1}{T}\nabla \mu - \frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\nabla\frac{1}{T} \\ \boldsymbol{J}_q &= \left(\frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\right)\frac{1}{T}\nabla \mu + (T^3\sigma\varepsilon^2 + \kappa T^2)\nabla\frac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.3.15}$$

将(5.3.15)两式联立,消去$\nabla \mu$ 可得

$$\boldsymbol{J}_q = T\varepsilon(-e\boldsymbol{J}_n) - \kappa \nabla T$$

或

$$\boldsymbol{J}_q = T\varepsilon \boldsymbol{J}_e - \kappa \nabla T \tag{5.3.16}$$

注意 $\boldsymbol{J}_S = \dfrac{\boldsymbol{J}_q}{T}$,故由上式得

$$\boldsymbol{J}_S = \varepsilon(-e\boldsymbol{J}_n) - \frac{1}{T}\kappa \nabla T$$

或

$$\boldsymbol{J}_S = \varepsilon\boldsymbol{J}_e - \frac{1}{T}\kappa \nabla T. \tag{5.3.17}$$

式(5.3.17)右方第二项是热传导引起的熵流,第一项是电流携带的熵流. 由此可知绝对温差电动势 $\varepsilon$ 是单位电流密度所携带的熵流密度.

同理,式(5.3.16)右方第二项是热传导的热流密度,第一项是伴随着电流密度 $J_e$ 的热流密度,即珀尔帖热流密度

$$\boldsymbol{J}_{q\pi} = T\varepsilon \boldsymbol{J}_{e}.$$

在接头处两金属的 $\varepsilon$ 不相等使 $\boldsymbol{J}_{q\pi}$ 在接头处有突变而出现吸热或放热：

$$\boldsymbol{J}_{q\pi} = T(\varepsilon_{B} - \varepsilon_{A})\boldsymbol{J}_{e} \tag{5.3.18}$$

与式(5.3.2)比较可知，珀尔帖系数 $\pi_{AB}$ 与绝对温差电动势系数之间存在关系：

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_{B} - \varepsilon_{A}) \tag{5.3.19}$$

上式称为开尔文第二关系.

现在讨论汤姆孙效应. 当定常电流流过具有温度梯度的均匀导体时，导体中内能密度的增加率为

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{u} = -\nabla\cdot(\boldsymbol{J}_{q} + \mu\boldsymbol{J}_{n}) \\ &= -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q} - \boldsymbol{J}_{n}\cdot\nabla\mu \end{aligned} \tag{5.3.20}$$

其中用了定常电流条件 $\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{n} = 0$. 将式(5.3.16)和(5.3.15)的第一式代入可得

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla\cdot(T\varepsilon\boldsymbol{J}_{e} - \kappa\nabla T) + \varepsilon\boldsymbol{J}_{e}\cdot\nabla T + \frac{\boldsymbol{J}_{e}^{2}}{\sigma} \\ &= -T\boldsymbol{J}_{e}\cdot\nabla\varepsilon - \nabla\cdot(-\kappa\nabla T) + \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J}_{e}^{2}\end{aligned} \tag{5.3.21}$$

式(5.3.21)右方第三项是焦耳热，第二项代表热传导过程所聚集的热，第一项就是汤姆孙热. 注意绝对温差电动势系数 $\varepsilon$ 是温度的函数：

$$\nabla\varepsilon = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\nabla T$$

因此式(5.3.21)右方第一项可表为

$$-T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\boldsymbol{J}_{e}\cdot\nabla T \tag{5.3.22}$$

与式(5.3.3)比较，得

$$\tau = T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T} \tag{5.3.23}$$

上式给出了汤姆孙系数 $\tau$ 与绝对温差电动势系数 $\varepsilon$ 之间的关系.

将式(5.3.19)对 $T$ 求导数,得

$$\frac{\mathrm{d}\pi_{AB}}{\mathrm{d}T}=(\varepsilon_B-\varepsilon_A)+T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\varepsilon_B-\varepsilon_A)$$

再将(5.3.23)代入上式,即得

$$\frac{\mathrm{d}\pi_{AB}}{\mathrm{d}T}+(\tau_A-\tau_B)=\varepsilon_B-\varepsilon_A \qquad (5.3.24)$$

上式称为开尔文第一关系.

通过以上讨论,我们可以看出线性不可逆过程热力学处理问题的一般程序:(1) 写出线性唯象律,利用昂萨格关系减少其中出现的动理系数的数目;(2) 分析一些物理效应(其数目等于线性唯象律所含动理系数的数目),求出经验常数与动理系数的关系,从而将线性唯象律用经验常数表出;(3) 进一步分析其它物理效应,即可找出经验常数间的关系.

## §5.4　最小熵产生定理

上节以温差电效应为例介绍了线性不可逆过程热力学处理问题的方法.在流与力呈线性关系的情形下,如果外界施加某种恒定的动力,系统将处在某种定常(不随时间变化)的非平衡态,称为非平衡定态.我们先讨论一个最简单的例子.考虑处在两块面积很大的金属平面板之间的液体薄层.外界以定常的速率均匀地向下板供给热量、从上板吸取热量,使下板保持恒温 $T_2$、上板保持恒温 $T_1(T_2>T_1)$.在 $\Delta T=T_2-T_1$ 不大的情形下,液体内部将建立起定常的温度分布,其中存在定常的温度梯度和热流.这就是一种非平衡定态.

下面我们证明,这种非平衡定态是一种熵产生率最小的状态.根据式(5.1.10),在单纯的热传导过程中,局域熵密度产生率为

$$\Theta=\boldsymbol{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T} \qquad (5.4.1)$$

在热流密度与热流动力呈线性关系的情形下

$$\boldsymbol{J}_{q}=L_{qq}\nabla\frac{1}{T} \tag{5.4.2}$$

系数 $L_{qq}$是动理系数. 整个系统的熵产生率为

$$\begin{aligned}P&=\int\Theta\mathrm{d}\tau=\int\boldsymbol{J}_{q}\cdot\nabla\frac{1}{T}\mathrm{d}\tau\\&=\int L_{qq}\left(\nabla\frac{1}{T}\right)^{2}\mathrm{d}\tau\end{aligned} \tag{5.4.3}$$

将上式对时间求导数,在 $L_{qq}$不随时间变化的情形下,有

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}&=2\int L_{qq}\nabla\left(\frac{1}{T}\right)\cdot\nabla\left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right)\mathrm{d}\tau\\&=2\int\boldsymbol{J}_{q}\cdot\nabla\left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right)\mathrm{d}\tau\\&=2\int\nabla\cdot\left[\boldsymbol{J}_{q}\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right]\mathrm{d}\tau-2\int\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q}\mathrm{d}\tau\end{aligned}$$

上式右方第一项可换为面积分

$$2\oint\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)\boldsymbol{J}_{q}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$$

在边界温度不随时间变化的情形下面积分为零,故有

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=-2\int\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q}\mathrm{d}\tau \tag{5.4.4}$$

在体积变化可以忽略时,单位体积的内能可表为 $\mathrm{d}u=c_{V}\mathrm{d}T$,其中 $c_{V}$ 是单位体积的定容热容量,因此

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=c_{V}\frac{\partial T}{\partial t}$$

与式(5.1.9)比较得

$$c_{V}\frac{\partial T}{\partial t}=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q} \tag{5.4.5}$$

代入式(5.4.4)得

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=-2\int\frac{c_{V}}{T^{2}}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^{2}\mathrm{d}\tau$$

由于被积函数恒正，故有

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \quad 或 \quad \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{5.4.6}$$

上式表明，如果系统的温度分布随时间变化即 $\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0$，其中发生的(线性)热传导过程将使系统的熵产生随时间减小，直到熵产生率达到极小值、系统处在具有定常温度分布的非平衡定态为止．这就是最小熵产生定理．不仅如此，根据最小熵产生定理，系统处在非平衡定态时，如果由于某种外界扰动或内部涨落使系统离开了这一状态，只要扰动或涨落不大未破坏流与力的线性关系，系统会回到熵产生率最小的非平衡定态．这就是说，在流与力呈线性关系的范围内，这种具有最小熵产生率的非平衡定态是稳定的．

前面就单纯的热传导过程介绍了最小熵产生定理，现在讨论存在两个耦合的不可逆过程的情形．根据式(5.2.9)，局域熵产生率为

$$\Theta = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \tag{5.4.7}$$

如果对力未加约束，最小熵产生要求(假设动理系数是常数)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial X_1}\right)_{X_2} &= 2L_{11} X_1 + 2L_{12} X_2 = 2J_1 = 0 \\ \left(\frac{\partial \Theta}{\partial X_2}\right)_{X_1} &= 2L_{22} X_2 + 2L_{21} X_1 = 2J_2 = 0 \end{aligned} \tag{5.4.8}$$

在 $J_1 = J_2 = 0$ 时，如果 $L_{11} L_{22} - L_{12}^2 \neq 0$(热力学第二定律要求 $L_{11} L_{22} - L_{12}^2 > 0$满足这一要求)，由线性代数知式(5.4.8)只有平庸解 $X_1 = X_2 = 0$．这就是说，在对动力未加约束的情形下，熵产生最小的状态是动力和流量均为零的平衡态，其熵产生率为零．

如果对动力加以约束，例如令 $X_1$ 为常数，最小熵产生条件要求：

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial X_2}\right)_{X_1} = 2L_{22} X_2 + 2L_{21} X_1 = 2J_2 = 0 \tag{5.4.9}$$

由上式得 $X_2=-\frac{L_{21}}{L_{22}}X_1$,由此可得:

$$J_1=L_{11}X_1+L_{12}X_2=\left(L_{11}-\frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}}\right)X_1 \quad (5.4.10)$$

及

$$\begin{aligned}\Theta &= L_{11}X_1^2+2L_{12}X_1X_2+L_{22}X_2^2\\ &=\left(L_{11}-\frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}^2}\right)X_1^2 \end{aligned}\quad (5.4.11)$$

在这情形下,系统处在具有定常的 $X_1$ 和 $X_2$、定常的 $J_1$ 和 $J_2$(为零)的非平衡定态.在 $X_1$ 是常数的约束条件下,这状态的熵产生率最小.

前面我们通过两个例子介绍了最小熵产生定理.在习题 5.5、5.6 和 §5.6,我们会看到其它例子.更普遍的讨论请参看其它书籍[①].

## §5.5 化学反应与扩散过程

考虑恒温恒压的理想流体(理想气体或理想溶液),其中含有 $k$ 个组元且同时存在 $r$ 个化学反应.由于温度和压强保持恒定,系统内部不存在因压强不均匀引起的流动和温度不均匀引起的热传导,但存在由于组元浓度在空间分布不均匀引起的扩散过程.我们假设整个系统虽然处在非平衡状态,但将系统分为若干小部分,各小部分处在局域平衡.本节将在局域平衡假设下导出同时存在化学反应和扩散过程时的熵流密度和熵产生率,我们将会看到化学反应中流与力之间的关系往往是非线性的.

系统中某体积元内化学反应



$$A+X_i\xrightarrow{k_1}A+B \quad (5.5.1)$$

① de Groot and Mazur, *Nonequilibrium Thermodqnamics*,第五章.

的反应速率 $\omega_1$ 显然与体积元内分子 A 与分子 $X_i$ 发生碰撞的频率成正比，因而与其中反应物 A 和 $X_i$ 的分子数密度 $n_A$ 和 $n_i$ 成正比，即

$$\omega_1 = k_1 n_A n_i \tag{5.5.2}$$

$k_1$ 是比例系数．一般来说在非平衡系统中 $n_A$、$n_i$ 和 $\omega_1$ 可以是时间和坐标的函数．

同理，体积元内化学反应



$$A + 2X_i \xrightarrow{k_2} A + B + C \tag{5.5.3}$$

的反应速率 $\omega_2$ 可表为

$$\omega_2 = k_2 n_A n_i n_i = k_2 n_A n_i^2 \tag{5.5.4}$$

$k_2$ 是比例系数．

两个反应同时发生时，体积元内 $X_i$ 的分子数密度 $n_i$ 的变化率为

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{ch}} = -k_1 n_A n_i - 2k_2 n_A n_i^2 = -\omega_1 - 2\omega_2 \tag{5.5.5}$$

另一方面，由扩散引起分子数密度 $n_i$ 的变化率可表为

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{di}} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_i \tag{5.5.6}$$

$\boldsymbol{J}_i$ 是 $X_i$ 的粒子流密度．上两式相加得体积元中分子数密度 $n_i$ 的变化率为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_i - \omega_1 - 2\omega_2 \tag{5.5.7}$$

一般地当体积元中存在 $r$ 个化学反应时组元 $i$ 的分子数密度 $n_i$ 的变化率可表为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_i + \sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho}\omega_\rho \tag{5.5.8}$$

式中 $\omega_\rho$ 是第 $\rho$ 个化学反应的反应速率，$\nu_{i\rho}$ 是在第 $\rho$ 个反应方程中组元 $i$ 的系数．当组元 $i$ 在反应方程 $\rho$ 中是生成物时 $\nu_{i\rho}$ 为正，是反

应物时 $\nu_{i\rho}$ 为负.

对于反应 − 扩散过程,由式(5.1.4)知局域熵密度的变化率为

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial s}{\partial t} &= -\sum_i \frac{\mu_i}{T}\frac{\partial n_i}{\partial t} \\
&= \sum_i \frac{\mu_i}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_i - \sum_i\sum_\rho \frac{\mu_i}{T}\nu_{i\rho}\omega_\rho \\
&= \nabla\cdot\sum_i \frac{\mu_i}{T}\boldsymbol{J}_i - \sum_i \boldsymbol{J}_i\cdot\nabla\frac{\mu_i}{T} + \sum_\rho\left[-\sum_i \frac{\mu_i}{T}\nu_{i\rho}\right]\omega_\rho
\end{aligned}
\tag{5.5.9}
$$

引入反应 $\rho$ 的局域化学亲和势

$$
a_\rho = -\sum_{i=1}^{k}\mu_i\nu_{i\rho} \tag{5.5.10}
$$

可将式(5.5.9)表为

$$
\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla\cdot\sum_i \frac{\mu_i}{T}\boldsymbol{J}_i - \sum_i \boldsymbol{J}_i\cdot\nabla\frac{\mu_i}{T} + \sum_\rho \frac{a_\rho}{T}\omega_\rho \tag{5.5.11}
$$

与式(5.1.6)比较,知熵流密度为

$$
\boldsymbol{J}_S = -\sum_i \frac{\mu_i}{T}\boldsymbol{J}_i \tag{5.5.12}
$$

上式给出粒子流所携带的熵流.局域熵产生率为

$$
\Theta = -\sum_i \boldsymbol{J}_i\cdot\nabla\frac{\mu_i}{T} + \sum_\rho \frac{a_\rho}{T}\omega_\rho \tag{5.5.13}
$$

两项分别表示扩散过程和化学反应过程的局域熵产生率.将上式与式(5.1.21)比较,知反应扩散过程的流量 $J$ 与动力 $X$ 为

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{di}} = \boldsymbol{J}_i, \quad X_i^{\mathrm{di}} = -\nabla\frac{\mu_i}{T} \\
&J_\rho^{\mathrm{ch}} = \omega_\rho, \quad X_\rho^{\mathrm{ch}} = \frac{a_\rho}{T}
\end{aligned}
\tag{5.5.14}
$$

现在讨论式(5.5.10)引入的局域化学亲和势的意义.假设只存在反应 $\rho$,当 $a_\rho=0$ 时式(5.5.10)与式(4.5.5)相当,意味着体积元内反应 $\rho$ 达到局域平衡.局域平衡下理想流体局域化学势的

函数形式为[①]

$$\mu_i = g_i(T,p) + kT\ln x_i \tag{5.5.15}$$

因此局域化学亲和势 $a_\rho$ 可表为

$$a_\rho = -\sum_i \nu_{i\rho} g_i(T,p) - kT\ln \prod_i x_i^{\nu_{i\rho}} \tag{5.5.16}$$

与式(4.7.6)相应,定义反应 $\rho$ 的局域平衡常量 $K_\rho(T,p)$ 为

$$\ln K_\rho(T,p) = -\frac{1}{kT}\sum_i \nu_{i\rho} g_i(T,p) \tag{5.5.17}$$

则 $a_\rho$ 可表为

$$a_\rho = kT\ln \frac{K_\rho(T,p)}{\prod_i x_i^{\nu_{i\rho}}} \tag{5.5.18}$$

显然,当

$$K_\rho(T,p) = \prod_i x_i^{\nu_{i\rho}} \tag{5.5.19}$$

时,$a_\rho = 0$,化学反应 $\rho$ 达到局域平衡.式(5.5.19)与理想气体或理想溶液中化学反应的质量作用律具有相同的形式.

现在讨论化学亲和势与反应速率的关系.我们考虑下述反应:



$$A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B \tag{5.5.20}$$

与式(5.5.2)或(5.5.4)相似,反应正向进行的速率 $\omega_+$ 为

$$\omega_+ = k_+ x_A \tag{5.5.21}$$

逆向进行的速率 $\omega_-$ 为

$$\omega_- = k_- x_B \tag{5.5.22}$$

式中 $k_+$、$k_-$ 是比例系数.净反应速率 $\omega_\rho$ 为

$$\begin{aligned}\omega_\rho &= \omega_+ - \omega_- = k_+ x_A - k_- x_B \\ &= k_+ x_A\left(1 - \frac{k_-}{k_+}\frac{x_B}{x_A}\right)\end{aligned} \tag{5.5.23}$$

---

① 参看式(4.6.6)和(4.6.17),其中 $k = \frac{R}{N_A}$,$N_A$ 是阿氏常量.

利用反应达到局域平衡时 $\omega_\rho=0$ 和 $K_\rho(T,p)=\dfrac{x_A}{x_B}$ 的条件，可由上式得出

$$\frac{k_-}{k_+}=\frac{1}{K_\rho(T,p)}$$

代回式(5.5.23)得

$$\begin{aligned}\omega_\rho&=k_+x_A\left[1-\frac{1}{K_\rho(T,p)}\frac{x_B}{x_A}\right]\\&=k_+x_A\left(1-e^{-\frac{a_\rho}{kT}}\right)\end{aligned}\tag{5.5.24}$$

最后一步用了式(5.5.18). 通过这个例子可以引出化学亲和势与反应速率 $\omega_\rho$ 的一般性关系. 如前所述，$a_\rho=0$ 或 $\omega_\rho=0$ 相当于化学平衡的情形. 如果

$$a_\rho\ll kT\tag{5.5.25}$$

式(5.5.24)可近似为

$$\omega_\rho=k_+x_A\frac{a_\rho}{kT}=\omega_+\frac{a_\rho}{kT}\tag{5.5.26}$$

这时反应速率 $\omega_\rho$ 与化学亲和势 $a_\rho$，亦即化学反应的流 $J_\rho^{ch}$ 与力 $X_\rho^{ch}$ 呈线性关系. 在相反的情形下，如果 $a_\rho\gg kT$，由式(5.5.24)得

$$\omega_\rho=k_+x_A=\omega_+$$

反应将单向进行. 由此可知化学反应中流与力的线性关系只在 $a_\rho$ 很小即非常接近化学平衡时成立. 实际的化学反应过程大都不满足式(5.5.15)而属于非线性情形. 后面我们将就反应扩散过程介绍非线性不可逆过程热力学. 这理论是普里高津[①]和他的合作者在六七十年代发展起来的. 非线性不可逆过程热力学也被用于流

① Nicolis, G. and Prigogine, I., *Self-organization in Nonequilibrium Systems*, 1977.

体力学[①]、激光[②]和生物[③]等领域的研究.

## §5.6　非平衡系统在非线性区的发展判据

最小熵产生定理指出,对于处在线性区的非平衡系统,如果保持某种恒定的动力,系统将稳定地处在非平衡定态.现在讨论处在非线性区的非平衡系统的行为.

根据式(5.1.21),系统熵产生率随时间的变化率可表为

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=\int\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}\tau=\int\sum_k J_k\frac{\mathrm{d}X_k}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}\tau+\int\sum_k\frac{\mathrm{d}J_k}{\mathrm{d}t}X_k\mathrm{d}\tau$$
$$=\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t}\tag{5.6.1}$$

两项分别表示力与流随时间变化引起的系统熵产生率的变化率.

我们首先就恒温恒压下反应扩散过程的情形计算由于力随时间变化引起的熵产生率的变化率$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}$.根据式(5.5.13),

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{T}\int\mathrm{d}\tau\left[-\sum_i J_i\cdot\nabla\frac{\partial\mu_i}{\partial t}+\sum_\rho\omega_\rho\frac{\partial a_\rho}{\partial t}\right]\tag{5.6.2}$$

对右方第一项进行分部积分并将第二项中的 $a_\rho$ 用式(5.5.10)代入,得到

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{T}\int\nabla\cdot\left(\sum_i \boldsymbol{J}_i\frac{\partial\mu_i}{\partial t}\right)\mathrm{d}\tau$$
$$+\frac{1}{T}\int\left[\sum_i\frac{\partial\mu_i}{\partial t}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_i-\frac{1}{T}\sum_{i,\rho}\omega_\rho\nu_{i\rho}\frac{\partial\mu_i}{\partial t}\right]\mathrm{d}\tau$$

---

① Glansdorff, P. and Prigogine, I., *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, 1971.

② De Hemptinne, X., *Thermodynamics of Laser Systems*. *Phys. Rept.* 122, 1 (1985).

③ Nicolis, G. and Prigogine, I., *Self-organization in Nonequilibrium Systems*, 1977.

利用高斯定理将右方第一项化为系统边界上的面积分，如果边界条件不随时间变化，此项为零.在恒温恒压条件下，$\frac{\partial \mu_i}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t}$.故上式可表为

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T}\int \left[\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\frac{\partial n_j}{\partial t}\left(-\nabla\cdot \boldsymbol{J}_i + \sum_\rho \nu_{i\rho}\omega_\rho\right)\right]\mathrm{d}\tau$$

利用反应扩散过程的连续性方程(5.5.8)，可将上式表为

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T}\int \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\frac{\partial n_j}{\partial t}\frac{\partial n_i}{\partial t}\mathrm{d}\tau \tag{5.6.3}$$

现在讨论上式被积函数的符号.由于系统各小部分处在局域平衡，在恒温恒压条件下，局域吉布斯函数密度 $g$ 应具有极小值，即它的一级微分 $\delta g = 0$，二级微分 $\delta^2 g \geqslant 0$.根据式(4.1.11)，恒温恒压下，

$$\delta g = \sum_i \mu_i \delta n_i$$

故

$$\delta^2 g = \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\delta n_i \delta n_j$$

由 $\delta^2 g \geqslant 0$ 知式(5.6.3)的被积函数不为负，故

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{5.6.4}$$

上式意味着，力随时间变化将导致系统的熵产生率减小.这结论对于处在线性区和非线性区的情形都适用.

对于处在线性区的情形，流与力存在关系

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l \tag{5.2.6}$$

在动理系数为常数的情形下，有

$$\frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t} = \int \sum_{k,l} L_{kl}\frac{\mathrm{d}X_l}{\mathrm{d}t}X_k\,\mathrm{d}\tau$$

$$= \int \sum_{k,l} L_{lk} X_k \frac{\mathrm{d}X_l}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}\tau = \int \sum_{l} J_l \frac{\mathrm{d}X_l}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \tag{5.6.5}$$

其中第二步用了昂萨格关系.因此

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = 2\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{5.6.6}$$

式(5.6.6)就是§5.4讲述的最小熵产生定理.这意味着,对于处在线性区的反应扩散过程,系统的定态对于外界的扰动或内部的涨落是稳定的.

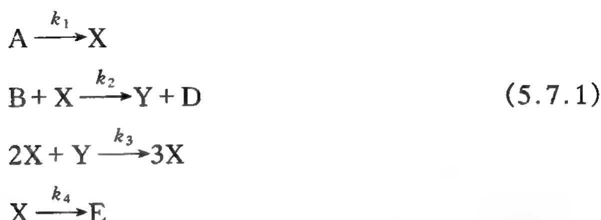
对于处在非线性区的非平衡系统,由于 $J$ 与 $X$ 的非线性关系,$\frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t}$ 的符号是不定的,因而 $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$ 的符号也不定.这意味着,存在这样的可能性,当发生扰动或涨落时,系统原来所处的定态会变得不稳定而演化到另一个新的定态,即发生非平衡相变.在§5.7中我们将以三分子模型为例,介绍非平衡相变和耗散结构的概念.

## §5.7 三分子模型与耗散结构的概念

实验观察到一些化学反应出现空间、时间或空间－时间的有序图案.贝鲁索夫－扎玻庭斯基反应是一个著名的例子.将溴酸钾[$KBrO_3$]、丙二酸[$CH_2(COOH)_2$]、硫酸铈[$Ce_2(SO_4)_3$]、硫酸[$H_2SO_4$]及几滴亚铁灵试剂加以混合和搅拌,溶液的颜色会在红色和蓝色之间振荡.振荡的周期是分钟的量级,现象的寿命是小时的量级.颜色的振荡反映 $Br^-$ 浓度和 $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ 相对浓度的周期性变化.$Ce^{3+}$ 过多呈红色,$Ce^{4+}$ 过多呈蓝色.如果反应在未被搅动的浅盘内进行,实验观察到 $Br^-$ 浓度和 $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ 相对浓度的行波.

贝－扎反应的行为可以用俄里岗模型描述.不过较为简单的三分子模型也显示类似的定性行为.本节对三分子模型加以介绍.

三分子模型是普里高津和勒费佛提出来的，常被称为布鲁塞尔模型.它包含下述四步化学反应：



$$
\begin{aligned}
&\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X} \\
&\mathrm{B}+\mathrm{X} \xrightarrow{k_2} \mathrm{Y}+\mathrm{D} \\
&2\mathrm{X}+\mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} 3\mathrm{X} \\
&\mathrm{X} \xrightarrow{k_4} \mathrm{E}
\end{aligned}
\tag{5.7.1}
$$

在反应中不断供给反应物 A 和 B，使其浓度保持恒定，并不断将生成物 D 和 E 排除.于是反应单向进行，系统处在远离平衡的状态.在 A、B、D、E 的浓度保持恒定的情形下，只有 X 和 Y 的浓度 $n_x$ 和 $n_y$ 随时间变化，其变化率为①

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}n_x}{\mathrm{d}t'} = k_1 n_{\mathrm{A}} - (k_2 n_{\mathrm{B}} + k_4) n_x + k_3 n_x^2 n_y + D_1' \nabla^2 n_x \\
&\frac{\mathrm{d}n_y}{\mathrm{d}t'} = k_2 n_{\mathrm{B}} n_x - k_3 n_x^2 n_y + D_2' \nabla^2 n_y
\end{aligned}
\tag{5.7.2}
$$

作变数变换，

$$
t = k_4 t', \quad X = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} n_x, \quad Y = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} n_y,
$$

$$
A = \left(\frac{k_1^2 k_3}{k_4^3}\right)^{\frac{1}{2}} n_{\mathrm{A}}, \quad B = \left(\frac{k_2}{k_4}\right) n_{\mathrm{B}}, \quad D_i = \frac{D_i'}{k_4} \tag{5.7.3}
$$

可将式(5.7.2)表为

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = A - (B+1)X + X^2 Y + D_1 \nabla^2 X \\
&\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = BX - X^2 Y + D_2 \nabla^2 Y
\end{aligned}
\tag{5.7.4}
$$

---

① (5.7.2)两式右方末项是扩散项.由于$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}$，而$\boldsymbol{J} = -D \nabla n$，因此由扩散引起的浓度变化率$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\mathrm{di}} = D \nabla^2 n$.

容易验明,方程(5.7.4)有下述均匀的定常解

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{A} \tag{5.7.5}$$

下面我们分析在什么情形下定常解(5.7.5)式会失稳.我们考虑两类边界条件:

**(一) $X$ 和 $Y$ 在边界上是常数,**

$$X = A, \quad Y = \frac{B}{A}$$

可以令边界上具有 $X$ 和 $Y$ 的流来实现上述边界条件.

**(二) $X$ 和 $Y$ 在边界上不存在垂直于边界的流量,即**

$$\boldsymbol{e}_n \cdot \nabla X = \boldsymbol{e}_n \cdot \nabla Y = 0$$

其中 $\boldsymbol{e}_n$ 是垂直于边界的单位矢量.

假设由于扰动或涨落,定常解 $X_0$ 和 $Y_0$ 发生偏离使

$$\begin{aligned} X(\boldsymbol{r},t) &= A + \alpha(\boldsymbol{r},t) \\ Y(\boldsymbol{r},t) &= \frac{B}{A} + \beta(\boldsymbol{r},t) \end{aligned} \tag{5.7.6}$$

其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 是一级小量.将上式代入式(5.7.4),保留 $\alpha$ 和 $\beta$ 的线性项,可得:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= (B - 1 + D_1 \nabla^2)\alpha + A^2\beta \\ \frac{d\beta}{dt} &= -B\alpha + (-A^2 + D_2 \nabla^2)\beta \end{aligned} \tag{5.7.7}$$

上式是 $\alpha$ 和 $\beta$ 的线性联立方程,可以将函数 $\alpha$ 和 $\beta$ 作傅氏展开而讨论其傅氏分量的行为.一个傅氏分量称为一个模.为简明起见,我们考虑一维问题.设容器的长度为 $L$.对于边界条件(一),模 $n$ 可表为

$$\begin{aligned} \alpha_n(z,t) &= \alpha_n e^{\omega_n t} \sin k_n z \\ \beta_n(z,t) &= \beta_n e^{\omega_n t} \sin k_n z \end{aligned} \tag{5.7.8a}$$

其中

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \cdots$$

对于边界条件(二),则有

$$\begin{aligned} \alpha_n(z,t) &= \alpha_n e^{\omega_n t} \cos k_n z \\ \beta_n(z,t) &= \beta_n e^{\omega_n t} \cos k_n z \end{aligned} \tag{5.7.8b}$$

其中

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 0, 1, 2, \cdots$$

将式(5.7.8)代入式(5.7.7)可得

$$\begin{aligned} \omega_n \alpha_n &= (B - 1 - D_1 k_n^2)\alpha_n + A^2 \beta_n \\ \omega_n \beta_n &= -B\alpha_n + (-A^2 - D_2 k_n^2)\beta_n \end{aligned} \tag{5.7.9}$$

由线性代数知道,上式具有非零解的条件是行列式

$$\begin{vmatrix} B - 1 - D_1 k_n^2 - \omega_n & A^2 \\ -B & -A^2 - D_2 k_n^2 - \omega_n \end{vmatrix} = 0$$

或

$$\omega_n^2 - (C_1 - C_2)\omega_n + A^2 B - C_1 C_2 = 0 \tag{5.7.10}$$

其中

$$\begin{aligned} C_1 &= B - 1 - k_n^2 D_1 \\ C_2 &= A^2 + k_n^2 D_2 \end{aligned} \tag{5.7.11}$$

二次方程(5.7.10)的根是

$$\omega_n^{\pm} = \frac{1}{2}\{C_1 - C_2 \pm \sqrt{(C_1 + C_2)^2 - 4A^2 B}\} \tag{5.7.12}$$

根 $\omega_n^{\pm}$ 可以是复数或实数,实部可以为正或为负,取决于参量 $D_1$、$D_2$、$A$、$B$ 和 $L$ 的取值. 如果 $\omega_n$ 是复数,$\alpha_n(z,t)$和 $\beta_n(z,t)$将以 $\omega_n$ 的虚部为频率随时间振动. 如果 $\omega_n$ 的实部为负,$\alpha_n(z,t)$和 $\beta_n(z,t)$将随时间衰减;如果 $\omega_n$ 的实部为正,$\alpha_n(z,t)$和 $\beta_n(z,t)$将随时间增强使均匀定常解 $X_0$、$Y_0$ 失稳. 上述分析称为线性稳定性分析. 它可以告诉我们在什么参量取值下原来的定常解会失

稳,但不能告知新态的具体形式.

下面分别讨论 $\omega_n$ 为实数或复数两种情形.由式(5.7.12)知,$\omega_n$ 为实数的条件是

$$(C_1+C_2)^2-4A^2B>0 \tag{5.7.13}$$

将上式改写为

$$(C_1-C_2)^2+4(C_1C_2-A^2B)>0 \tag{5.7.14}$$

比较(5.7.12)和(5.7.14)两式可知,$\omega_n$ 有实根的条件是

$$C_1C_2-A^2B>0 \tag{5.7.15}$$

或

$$B>B_n=1+\frac{D_1}{D_2}A^2+\frac{A^2}{D_2k_n^2}+D_1k_n^2 \tag{5.7.16}$$

图 5.4 画出在给定 $L$、$A$、$D_1$ 和 $D_2$ 时 $B_n$ 随 $n$ 变化的曲线.当 $B>B_n$ 时,模 $n$ 将失稳.由图中曲线可以看出,模 $n=2$ 失稳所需的 $B$ 值最小,其 $B$ 值以 $B_c$ 表示.当 $\omega_n$ 是实数时,各模不随

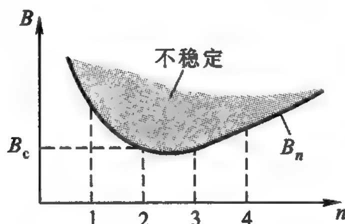



图　5.4

时间振动,但在空间呈周期性变化.如前所述,从线性稳定性分析不能获知新态的具体形式.图 5.5 画出由数值计算得到的 $X$ 浓度随空间变化的定常解.参量取值为 $B=4.6$, $A=2$, $L=1$, $D_1=1.6\times10^{-3}$, $D_2=6.0\times10^{-3}$.边界条件为边界上 $X=A$, $Y=\frac{B}{A}$.图形显示,在上述参量取值下,系统处在具有空间结构的定常态.

由式(5.7.12)知，$\omega_n$ 为复数的条件为

$$(C_1+C_2)^2-4A^2B<0 \tag{5.7.17}$$

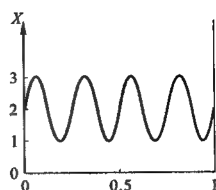



图 5.5

将式(5.7.11)的 $C_1$ 和 $C_2$ 代入，并令

$$\delta_n=1+k_n^2(D_1-D_2)=1+\frac{n^2\pi^2}{L^2}(D_1-D_2) \tag{5.7.18}$$

可将式(5.7.17)化为

$$[B+A^2-\delta_n]^2-4A^2B<0$$

或

$$B^2-2(A^2+\delta_n)B+(A^2-\delta_n)^2<0 \tag{5.7.19}$$

令上式左方的二项式等于零：

$$B^2-2(A^2+\delta_n)B+(A^2-\delta_n)^2=0$$

它的两根为

$$B_{\pm}=A^2+\delta_n\pm2A\sqrt{\delta_n}=(A\pm\sqrt{\delta_n})^2$$

因此式(5.7.19)可表为

$$(B-B_+)(B-B_-)<0$$

这就是说，要使式(5.7.17)成立，$B$ 必然在下述区间之内：

$$(A-\sqrt{\delta_n})^2<B<(B+\sqrt{\delta_n})^2 \tag{5.7.20}$$

其中隐含着另一个必要条件：

$$\delta_n>0 \tag{5.7.21}$$

由式(5.7.18)知 $\delta_n>0$ 意味着

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2}(D_2-D_1)<1 \tag{5.7.22}$$

在满足式(5.7.20)和(5.7.21)的情形下，模 $n$ 将随时间和空间呈周期性变化．对于边界条件(二)，$n$ 可为零，因而可存在 $X$ 和 $Y$ 的浓度在空间均匀分布但随时间振荡的解，称为化学钟．

由式(5.7.12)知,复根 $\omega_n$ 具有正实部的条件为 $C_1 - C_2 > 0$ 或

$$B > B_n = 1 + A^2 + \frac{n^2\pi^2}{L^2}(D_1 + D_2) \qquad (5.7.23)$$

对于给定的 $L$、$A$、$D_1$ 和 $D_2$,可以根据上式画出 $B_n$ 随 $n$ 的变化曲线,如图 5.6 所示.当 $B > B_n$ 时,模 $n$ 将失稳.图 5.7 画出数值计

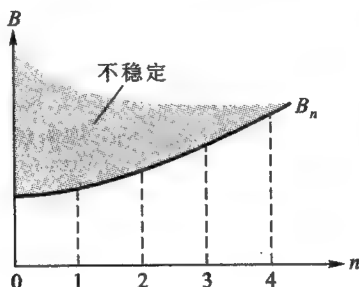



图 5.6

算得到的在不同时刻 $X$ 浓度随坐标的分布,所取参量值为 $L = 1$, $A = 2$, $B = 5.45$, $D_1 = 8 \times 10^{-3}$, $D_2 = 4 \times 10^{-3}$,边界条件是在边界上 $X = A$, $Y = \frac{B}{A}$.图形显示,这解类似于弦的驻波,由于非线性而呈现更为复杂的结构.

对于二维的情形,计算机模拟显示在适当的参量取值下存在非线性行波解.

上述空间、时间或空间-时间的有序结构是远离平衡的开放系统在耗散过程中通过涨落的增强和自组织而实现的.普里高津把它们称为耗散结构.我们知道,熵是混乱度的量度,有序状态的熵低于无序状态的熵.耗散过程存在熵产生 $d_iS > 0$.因此耗散过程中有序状态只能在开放系统形成.开放系统与外界不断地交换物质和能量形成负熵流导致 $d_eS < 0$,使 $dS = d_eS + d_iS < 0$.这样,

耗散结构理论为远离平衡开放系统中有序状态的形成提供了解释，深化了人们对热力学第二定律的认识.

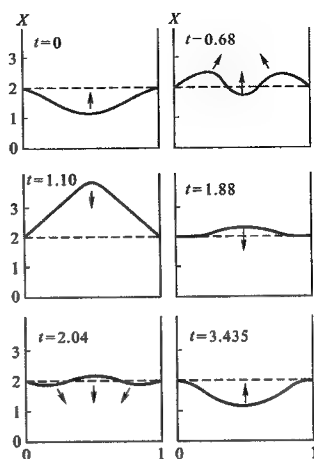



图 5.7

除了反应扩散过程外，自然界存在大量其它的耗散结构或自组织现象. §5.4 所述处在温差为 $\Delta T$ 的两极间的液体薄层，在 $\Delta T$ 低于临界值 $\Delta T_c$ 时，液体是静止的，其中没有宏观的流动，热量以热传导的方式传递；在 $\Delta T$ 大于临界值 $\Delta T_c$ 时，液体突然开始有组织的宏观流动，整个液体由许多对流元胞组成. 这就是说，在 $\Delta T = \Delta T_c$ 时液体由均匀无序的状态突然转变为空间有序的状态. 这一现象是贝纳尔特在 1900 年发现的.

激光是另一个例子. 激光器需要外界将其激活原子中的电子抽运到激发能级. 当抽运未达阈值时，原子主要通过自发辐射发光，产生的光场是无序的；抽运超过阈值后，原子主要通过受激辐射发光，产生有序的相干光场. 光场在阈值处突然由无序状态转变为有序状态，是非平衡相变的又一个例子.

在生命现象中，从细胞到生命机体都是开放系统. 它们的结构极其有序，处在空间高度有序的状态. 生命过程还表现出随时间作周期性变化的振荡行为(生命节奏). 生命机体不断地进行着新陈代谢、细胞分裂、形成新的机体……. 这一切都是持续进行的自组织过程.

热力学和进化论是 19 世纪自然科学的两大成就. 根据热力学，孤立系统总是朝着熵增加的方向变化，因而变得越来越无序；而根据进化论，自然界的物种总是朝着从简单到复杂、从低级到高

级的方向进化，因而结构变得越来越复杂．二者表观上的不同曾经使人们认为生命现象与非生命现象遵从不同的规律．耗散结构理论指出远离平衡的开放系统存在自组织过程，打开了从物理科学通向生命科学的窗口．

## 习　　题

5.1　带有小孔的隔板将容器分为两半．容器与外界隔绝，其中盛有理想气体．两侧气体存在小的温差 $\Delta T$ 和压强差 $\Delta p$ 而各自处在局域平衡．以 $J_n = \frac{dn}{dt}$ 和 $J_u = \frac{du}{dt}$ 表示单位时间内通过小孔从一侧转移到另一侧的气体的物质的量和内能．试导出气体的熵产生率公式，从而确定相应的动力．

〔提示：根据热力学基本方程，气体的熵产生率为

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T+\Delta T} - \frac{1}{T}\right)\frac{du}{dt} - \left(\frac{\mu+\Delta\mu}{T+\Delta T} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dn}{dt}$$

$$= J_u \Delta\left(\frac{1}{T}\right) - J_n \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

由此可知，

$$X_u = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta T}{T^2}, \quad X_n = -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\mu\Delta T - T\Delta\mu}{T^2}.〕$$

5.2　承前 5.1 题，如果流与力之间满足线性关系，即

$$J_u = L_{uu}X_u + L_{un}X_n$$

$$J_n = L_{nu}X_u + L_{nn}X_n$$

$$L_{un} = L_{nu}$$

(1) 试导出 $J_n$ 和 $J_u$ 与温度差 $\Delta T$ 和压强差 $\Delta p$ 的关系．

(2) 证明当 $\Delta T = 0$ 时，由压强差引起的能流 $J_u$ 和物质流 $J_n$ 之间满足下述关系：

$$\frac{J_u}{J_n} = \frac{L_{un}}{L_{nn}}$$

(3) 证明，在没有物质流通过小孔即 $J_n = 0$ 时，两边的压强差与温度差满足

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{H_m - \frac{L_{nu}}{L_{nn}}}{TV_m}$$

其中 $H_m$ 和 $V_m$ 分别是气体的摩尔焓和摩尔体积. 以上两式所含 $\frac{L_{nu}}{L_{nn}}$ 可由统计物理理论导出(习题 7.14 和 7.15). 热力学方法可以把上述两个效应联系起来.

5.3　闭合电路中存在由直流电源产生的电流. 假设电路中各点具有相同的温度, 试证明在单纯的电导过程中局域熵产生率为 $-\frac{\boldsymbol{J}_1\cdot\nabla\mathscr{V}}{T}=\frac{\boldsymbol{J}_1\cdot\boldsymbol{\mathscr{E}}}{T}$. 式中 $\mathscr{V}$ 和 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 是电路中各点的电势和电场, $\boldsymbol{J}_1$ 是电流密度.

5.4　流体含有 $k$ 种化学组元, 各组元之间不发生化学反应. 系统保持恒温恒压, 因而不存在因压强不均匀引起的流动和温度不均匀引起的热传导, 但存在由于组元浓度在空间分布不匀引起的扩散. 试导出扩散过程的熵流密度和局域熵产生率.

[答: 熵流密度　$\boldsymbol{J}_S=-\sum_i\frac{\mu_i}{T}\boldsymbol{J}_i$

局域熵产生率　$\Theta=\sum_i J_i\left(\nabla\frac{-\mu_i}{T}\right)$]

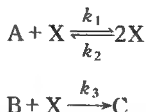
5.5　承前 5.3 题, 在电流密度与动力呈线性关系的情形下, 试就单纯的电导过程证明最小熵产生定理.

[答: $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=-\frac{2}{T\varepsilon_0}\int\left(\nabla\frac{\partial\mathscr{V}}{\partial t}\right)^2\mathrm{d}\tau\leqslant 0$, 其中 $\varepsilon_0$ 是真空介电常量.]

5.6　承前 5.4 题, 在粒子流密度与动力呈线性关系的情形下, 试就扩散过程证明最小熵产生定理.

[答: $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=-\frac{2}{T}\sum_{i,j}\int\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\frac{\partial n_i}{\partial t}\frac{\partial n_j}{\partial t}\mathrm{d}\tau\leqslant 0.$]

5.7　系统中存在下述两个化学反应:



$$A+X\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}2X$$

$$B+X\xrightarrow{k_3}C$$

假设反应中不断供给反应物 A 和 B, 使其浓度保持恒定, 并不断将生成物 C 排除. 因此, 只有 X 的分子数密度 $n_X$ 可以随时间变化. 在扩散可以忽略的情形下, $n_X$ 的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}n_X}{\mathrm{d}t}=k_1n_An_X-k_2n_X^2-k_3n_Bn_X$$

引入变量

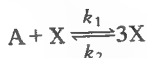
$$t = k_2 t', \quad a = \frac{k_1}{k_2} n_A, \quad b = \frac{k_3}{k_2} n_B, \quad X = n_X$$

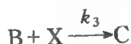
上述方程可以表为

$$\frac{dX}{dt} = (a - b)X - X^2$$

试求方程的定常解，并分析解的稳定性.

5.8　系统中存在下述两个化学反应：





假设反应中不断供给反应物 A 和 B，使其浓度保持恒定，并不断将生成物 C 排除，因此只有 X 的浓度 $n_X$ 可以发生改变. 假设扩散可以忽略，试写出 $n_X$ 的变率方程，求方程的定常解，并分析解的稳定性.

［答：$n_X$ 的变化率为

$$\frac{dX}{dt} = (2a - b)X - 2X^3$$

其中 $t = k_2 t', a = \frac{k_1}{k_2} n_A, b = \frac{k_3}{k_2} n_B, X = n_X$.

定常解 $X_{01} = 0$，$2a - b > 0$ 不稳定，$2a - b < 0$ 稳定.

$X_{02} = \sqrt{\frac{2a - b}{2}}$，$2a - b > 0$，稳定.］

# 第六章　近独立粒子的最概然分布

## §6.1　粒子运动状态的经典描述

在导言中说过,统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子组成这一事实出发,认为物质的宏观特性是大量微观粒子行为的集体表现,宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值.在讲述统计物理学的内容以前,我们对如何描述系统的微观状态作一简单的介绍.

首先介绍如何描述粒子的运动状态.这里说的粒子是指组成宏观物质系统的基本单元,例如气体的分子,金属的离子或电子,辐射场的光子等等.粒子的运动状态是指它的力学运动状态.如果粒子遵从经典力学的运动规律,对粒子运动状态的描述称为经典描述;如果粒子遵从量子力学的运动规律,对粒子运动状态的描述称为量子描述.当然,从原则上说微观粒子是遵从量子力学的运动规律的.不过经典理论在一定的极限条件下仍然具有意义.本节介绍粒子运动状态的经典描述.

设粒子的自由度为 $r$.经典力学告诉我们,粒子在任一时刻的力学运动状态由粒子的 $r$ 个广义坐标 $q_1,q_2,\cdots,q_r$ 和与之共轭的 $r$ 个广义动量 $p_1,p_2,\cdots,p_r$ 在该时刻的数值确定.粒子的能量 $\varepsilon$ 是其广义坐标和广义动量的函数:

$$\varepsilon=\varepsilon(q_1,\cdots,q_r;p_1,\cdots,p_r) \qquad (6.1.1)$$

如果存在外场,$\varepsilon$ 还是描述外场参量的函数.

为了形象地描述粒子的力学运动状态,用 $q_1,\cdots,q_r;p_1,\cdots,$

$p_r$ 共 $2r$ 个变量为直角坐标，构成一个 $2r$ 维空间，称为 $\mu$ 空间．粒子在某一时刻的力学运动状态$(q_1,\cdots,q_r;p_1,\cdots,p_r)$可以用 $\mu$ 空间中的一点表示，称为粒子力学运动状态的代表点．当粒子的运动状态随时间改变时，代表点相应地在 $\mu$ 空间中移动，描画出一条轨道．

下面介绍在统计物理中用到的几个例子．

**(一) 自由粒子**

自由粒子是不受力的作用而作自由运动的粒子．当不存在外场时，理想气体的分子或金属的自由电子都可近似地看作自由粒子．

当粒子在三维空间中运动时，它的自由度为 3．粒子在任一时刻的位置可由坐标 $x$、$y$、$z$ 确定，与之共轭的动量为

$$p_x = m\dot{x},\quad p_y = m\dot{y},\ p_z = m\dot{z} \tag{6.1.2}$$

其中 $m$ 是粒子的质量．自由粒子的能量就是它的动能：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{6.1.3}$$

为了便于理解，首先讲述如何在 $\mu$ 空间中描述一维自由粒子的运动状态．我们用 $x$ 和 $p_x$ 表示粒子的坐标和动量．以 $x$ 和 $p_x$ 为直角坐标，可构成二维的 $\mu$ 空间，如图 6.1 所示．设一维容器的长度为 $L$，则 $x$ 可取由 0 到 $L$ 间的任何数值．对于遵从经典力学规律的粒子，$p_x$ 原则上可以取 $-\infty$ 至 $+\infty$ 间的任何数值．粒子的

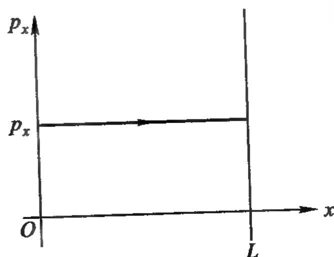



图　6.1

一个运动状态$(x,p_x)$可以$\mu$空间在上述范围中的一点代表.当粒子以一定的动量$p_x$在容器中运动时,粒子运动状态代表点在$\mu$空间的轨道是平行于$x$轴的一条直线,直线与$x$轴的距离等于$p_x$,如图6.1所示.

对于三维的自由粒子,$\mu$空间是6维的,不可能在纸上画出它的图形.我们可以把这6维的$\mu$空间分解为三个二维的子空间,在一个子空间描述粒子沿一个坐标轴的运动,其情形与一维自由粒子相似,就不详细说明了.

**(二) 线性谐振子**

经典力学告诉我们,质量为$m$的粒子在弹性力$F=-Ax$作用下,将在原点附近作简谐振动,称为线性谐振子.振动的圆频率$\omega=\sqrt{A/m}$,取决于弹性力系数$A$和粒子质量$m$.在一定条件下,分子内原子的振动,晶体中原子或离子在其平衡位置附近的振动都可看作简谐运动.

对于自由度为1的一维线性谐振子,在任一时刻,粒子的位置由它的位移$x$确定,与之共轭的动量为$p=m\dot{x}$.它的能量是其动能和势能之和:

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}+\frac{A}{2}x^2=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{6.1.4}$$

以$x$和$p$为直角坐标,可构成二维的$\mu$空间.振子在任一时刻的运动状态由$\mu$空间中的一点表示.当振子的运动状态随时间而变时,运动状态的代表点在$\mu$空间中描画出一条轨道.如果给定振子的能量$\varepsilon$,代表点的轨道是式(6.1.4)所确定的椭圆.将式(6.1.4)写成椭圆方程的标准形式:

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon}+\frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}=1$$

就可看出,椭圆的两个半轴分别等于$\sqrt{2m\varepsilon}$和$\sqrt{2\varepsilon/m\omega^2}$,椭圆的面积等于$\frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$.对于遵从经典力学规律的振子,振子的能量原则上

可取任何正值.能量不同,椭圆也就不同.图 6.2 画出能量不同的椭圆.

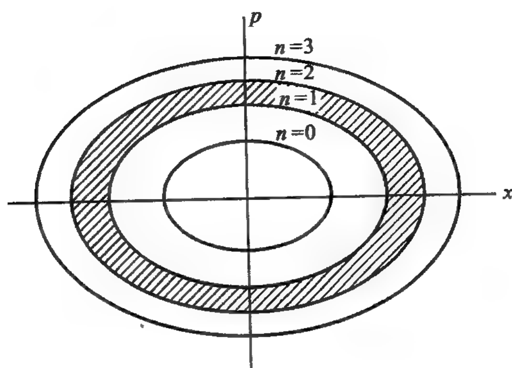



图 6.2

**(三) 转子**

考虑质量为 $m$ 的质点 $A$ 被具有一定长度的轻杆系于原点 $O$ 时所作的运动,如图 6.3 所示.

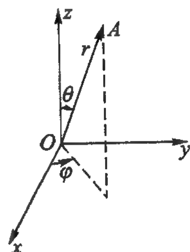



图 6.3

在直角坐标系中,质点的位置由坐标 $x$、$y$、$z$ 确定.质点的能量就是它的动能:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

如果用球极坐标 $r$、$\theta$、$\varphi$ 描述质点的位置:

$x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$, $z = r\cos\theta$

质点的能量可以表为

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\varphi}^2) \tag{6.1.5}$$

在我们考虑的问题中,质点与原点的距离保持不变即 $\dot{r} = 0$,于是式(6.1.5)简化为

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m ( r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \, \dot{\varphi}^2 ) \tag{6.1.6}$$

引入与 $\theta$、$\varphi$ 共轭的动量

$$p_\theta = m r^2 \dot{\theta}, \quad p_\varphi = m r^2 \sin^2 \theta \, \dot{\varphi} \tag{6.1.7}$$

可将式(6.1.6)表为

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \tag{6.1.8}$$

式中 $I = mr^2$ 是质点对原点 $O$ 的转动惯量. $\theta$、$\varphi$ 和 $p_\theta$、$p_\varphi$ 就是在球极坐标系中描述质点运动状态的广义坐标和广义动量. 在经典力学中, $\theta$ 可以取 0 至 $\pi$、$\varphi$ 可以取 0 至 $2\pi$ 间的任何数值, $p_\theta$、$p_\varphi$ 的取值原则上没有任何限制. 质点的自由度为 2, 它的 $\mu$ 空间是四维的.

前面讨论的质点是被称作转子的一个例子. 转子是这样一个物体, 它在任何时刻的位置可以由其主轴在空间的方位角 $\theta$、$\varphi$ 确定. 在前述例子中, 主轴是 $OA$. 以细棒联结的质量为 $m_1$ 和 $m_2$ 的两个质点(哑铃)绕其质心的转动也是一个转子. 由于二体问题可以约化为单体问题, 只要将前面有关公式中的 $m$ 换成约化质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 结果就完全适用. 在统计物理中将双原子分子绕其质心的转动看作转子.

可以将转子的能量(6.1.8)式表达为另一形式. 前面引入的广义动量 $p_\theta$ 和 $p_\varphi$ 实际上是转子角动量的两个分量. $p_\varphi$ 是沿 $z$ 轴的分量. 由于 $\varphi$ 随时间变化, $p_\theta$ 是沿一个变动轴的分量. 这变动轴垂直于 $z$ 轴和主轴 $OA$ 所在的平面. 根据经典力学, 在没有外力作用的情形下, 转子的总角动量 $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ 是一个守恒量, 其大小和方向都不随时间改变. 由于 $\boldsymbol{r}$ 垂直于 $\boldsymbol{M}$, 质点的运动是在垂直于 $\boldsymbol{M}$ 的平面内的运动. 如果选择 $z$ 轴平行于 $\boldsymbol{M}$, 质点的运动必在 $xy$ 平面上. 这相当于固定 $\theta = \frac{\pi}{2}$, $p_\theta = 0$. 于是式(6.1.7)简化为

$$\varepsilon = \frac{p_\varphi^2}{2I} = \frac{M^2}{2I} \tag{6.1.9}$$

我们以后要用到(6.1.8)和(6.1.9)两个转子能量的表达式.

## §6.2 粒子运动状态的量子描述

本节参照在原子物理中学过的知识,对粒子运动状态的量子描述作一简略的介绍.

我们知道,微观粒子(光子、电子、质子、中子乃至原子、分子等等)普遍地具有粒子和波动的二象性.一方面它们是客观存在的单个实体,另一方面在适当的条件下又可以观察到微观粒子显示干涉、衍射等等为波动所特有的现象.例如令粒子束射向晶体,在透射粒子束和反射粒子束中都可观察到衍射花纹.德布罗意提出,能量为 $\varepsilon$、动量为 $\boldsymbol{p}$ 的自由粒子联系着圆频率为 $\omega$、波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波,称为德布罗意波①.能量 $\varepsilon$ 与圆频率 $\omega$,动量 $\boldsymbol{p}$ 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 的关系为

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \hbar\omega \\ \boldsymbol{p} &= \hbar\boldsymbol{k} \end{aligned} \tag{6.2.1}$$

式(6.2.1)称为德布罗意关系,适用于一切微观粒子.常量

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$ 和 $\hbar$ 都称为普朗克常量,是量子物理的基本常量.其数值为

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$$
$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$$

其量纲为〔时间〕·〔能量〕=〔长度〕·〔动量〕=〔角动量〕.

粒子和波动二象性的一个重要结果是微观粒子不可能同时具有确定的动量和坐标.如果以 $\Delta q$ 表示粒子坐标 $q$ 的不确定值,$\Delta p$

① 波矢 $\boldsymbol{k}$ 的方向是平面波的传播方向,波矢 $\boldsymbol{k}$ 的大小与波长的关系为 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$.

表示相应动量 $p$ 的不确定值，则在量子力学所容许的最精确的描述中，$\Delta q$ 与 $\Delta p$ 的乘积满足：

$$\Delta q \Delta p \approx h \tag{6.2.2}$$

式(6.2.2)称为不确定关系. 不确定关系表明，如果粒子的坐标具有完全确定的数值即 $\Delta q \to 0$，粒子的动量将完全不确定即 $\Delta p \to \infty$；反之，当粒子的动量具有完全确定的数值即 $\Delta p \to 0$ 时，粒子的坐标将完全不确定即 $\Delta q \to \infty$. 这生动地说明微观粒子的运动不是轨道运动.

在经典力学中，粒子可同时具有确定的坐标和动量，这并不是说我们可以任意的精确度做到这一点，而是说在经典力学中，原则上不允许对这精确度有任何限制. 由于普朗克常量数值非常小，不确定关系在任何意义上都不会跟宏观物理学的经验知识发生矛盾.

在量子力学中微观粒子的运动状态称为量子态. 量子态由一组量子数表征，这组量子数的数目等于粒子的自由度数. 下面举几个例子加以说明.

**(一) 自旋**

考虑一个粒子，质量为 $m$，电荷为 $-e$，自旋角动量量子数为 $\frac{1}{2}$. 粒子的自旋磁矩 $\mu$ 与自旋角动量 $S$ 之比为

$$\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m}$$

如果加上沿 $z$ 方向的外磁场，磁感应强度为 $\mathscr{B}$，则粒子自旋角动量在外磁场方向的投影 $S_z$ 有两个可能值，即 $S_z = \pm \hbar/2$. 自旋磁矩在外磁场方向的投影相应为 $\mu_z = \mp e\hbar/2m$. 粒子在外磁场中的势能为

$$-\mu \cdot \mathscr{B} = \pm \frac{e\hbar}{2m}\mathscr{B} \tag{6.2.3}$$

将 $S_z$ 表为 $S_z = m_s\hbar$，描述粒子的自旋状态只要一个量子数 $m_s$、

它只能取两个分立的值±1/2.

**(二) 线性谐振子**

在原子物理课讲过,圆频率为 $\omega$ 的线性谐振子,能量的可能值为

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right), \quad n=0,1,2,\cdots \tag{6.2.4}$$

其中 $n$ 是表征线性谐振子的运动状态和能量的量子数.式(6.2.4)给出的能量值是分立的,分立的能量称为能级.线性谐振子的能级是等间距的,相邻两能级的能量差为 $\hbar\omega$,其大小取决于振子的圆频率.

**(三) 转子**

式(6.1.9)给出了转子的能量:

$$\varepsilon = \frac{M^2}{2I} \tag{6.2.5}$$

在经典理论中,$M^2$ 原则上可取任何正值.原子物理课讲过,在量子理论中 $M^2$ 只能取分立值:

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l=0,1,2,\cdots \tag{6.2.6}$$

对于一定的 $l$,角动量在某一 $z$ 轴的投影 $M_z$ 只能取分立值:

$$M_z = m\hbar, \quad m=-l,-l+1,\cdots,l \tag{6.2.7}$$

共 $2l+1$ 个可能的值.这就是说,在量子理论中自由度为 2 的转子的运动状态由 $l$、$m$ 两个量子数表征.$m$ 的取值与经典运动平面的取向相应.在经典理论中运动平面在空间的取向是任意的,而在量子理论中 $m$ 只能取上述分立值,称为空间量子化.

由式(6.2.5)和式(6.2.6)可知,在量子理论中转子的能量是分立的:

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l=0,1,2,\cdots \tag{6.2.8}$$

由于转子的运动状态由 $l$、$m$ 两个量子数表征,而能量只取决于量子数 $l$.因此能级为 $\varepsilon_l$ 的量子态有 $2l+1$ 个.我们说能级 $\varepsilon_l$ 是简

并的,其简并度为 $2l+1$. 一般地说,如果某一能级的量子状态不止一个,该能级就称为简并的. 一个能级的量子态数称为该能级的简并度. 如果某一能级只有一个量子态,该能级称为非简并的. 例如式(6.2.4)给出的一维线性振子的能级是非简并的.

**(四) 自由粒子**

为简单起见,首先讨论一维自由粒子. 设粒子处在长度为 $L$ 的一维容器中,为了确定粒子可能的运动状态,需要知道德布罗意波在器壁的边界条件. 通常采用驻波条件或周期性边界条件. 在统计物理学所研究的问题中,边界条件的具体形式实际上是无关紧要的[1]. 我们采用周期性边界条件. 周期性边界条件要求,粒子可能的运动状态,其德布罗意波波长 $\lambda$ 的整数倍等于容器的长度 $L$,即

$$L=|n_x|\lambda,\quad |n_x|=0,1,2,\cdots$$

根据波矢量大小 $k_x$ 与波长的关系,并考虑到在一维空间中波动可以有两个传播方向,便可求得波矢量 $k_x$ 的可能值为

$$k_x=\frac{2\pi}{L}n_x,\quad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

将上式代入德布罗意关系(6.2.1),可得一维自由粒子动量的可能值为

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x,\quad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{6.2.9}$$

$n_x$ 就是表征一维自由粒子的运动状态的量子数. 一维自由粒子能量的可能值为

$$\varepsilon_{n_x}=\frac{p_x^2}{2m}=\frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\cdot\frac{n_x^2}{L^2},\quad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{6.2.10}$$

能量值也取决于量子数 $n_x$.

---

[1] 参阅:Reif, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill Book Company, 1965, §9.9.

现在讨论三维的自由粒子.设粒子处在边长为 $L$ 的立方容器内,粒子三个动量分量 $p_x$、$p_y$、$p_z$ 的可能值为

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ p_y &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ p_z &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \end{aligned} \tag{6.2.11}$$

$n_x$、$n_y$、$n_z$ 就是表征三维自由粒子运动状态的量子数.三维自由粒子能量的可能值为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2} \tag{6.2.12}$$

如果粒子局域在微观大小的空间范围内运动,例如电子在原子大小的范围、核子在原子核大小的范围内运动,由式(6.2.11)和式(6.2.12)给出的动量值和能量值的分立性是显著的.注意粒子的运动状态由三个量子数 $n_x$、$n_y$、$n_z$ 表征,而能级只取决于 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 的数值.因此处在一个能级的量子状态一般不止一个.例如,能级 $\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$ 有 6 个量子态.这 6 个量子态是 $n_x = 0, n_y = 0, n_z = \pm 1$; $n_x = 0, n_y = \pm 1, n_z = 0$; $n_x = \pm 1, n_y = 0, n_z = 0$.因此能级 $\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$ 是简并的,其简并度为 6.

如果粒子是在宏观大小的容器内运动,式(6.2.11)和式(6.2.12)给出的动量值和能量值是准连续的.这时往往考虑在体积 $V = L^3$ 内,在 $p_x$ 到 $p_x + \mathrm{d}p_x$, $p_y$ 到 $p_y + \mathrm{d}p_y$, $p_z$ 到 $p_z + \mathrm{d}p_z$ 的动量范围内自由粒子的量子态数.由式(6.2.11)可知,$p_x$ 与 $n_x$ 是一一对应的,且相邻的两个 $n_x$ 之差为 1.因此在 $p_x$ 到 $p_x + \mathrm{d}p_x$ 的范围内,可能的 $p_x$ 的数目为

$$\mathrm{d}n_x = \frac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_x$$

同理,在 $p_y$ 到 $p_y+\mathrm{d}p_y$ 的范围内,可能的 $p_y$ 的数目为

$$\mathrm{d}n_y=\frac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_y$$

在 $p_z$ 到 $p_z+\mathrm{d}p_z$ 的范围内,可能的 $p_z$ 的数目为

$$\mathrm{d}n_z=\frac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_z$$

既然自由粒子的量子态由动量的三个分量 $p_x$、$p_y$、$p_z$(或三个量子数 $n_x$、$n_y$、$n_z$)的数值表征,在体积 $V=L^3$ 内,在 $p_x$ 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$,$p_y$ 到 $p_y+\mathrm{d}p_y$,$p_z$ 到 $p_z+\mathrm{d}p_z$ 内,自由粒子的量子态数为

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=\frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{6.2.13}$$

式(6.2.13)可以根据不确定关系来理解.不确定关系指出,粒子坐标的不确定值 $\Delta q$ 和与之共轭的动量的不确定值 $\Delta p$ 满足 $\Delta q\Delta p\approx h$.因此,如果用坐标 $q$ 和动量 $p$ 来描述粒子的运动状态,一个状态必然对应于 $\mu$ 空间中的一个体积.我们称它为一个相格.对于自由度为 1 的粒子,相格的大小为 $h$.如果粒子的自由度为 $r$,各自由度的坐标和动量的不确定值 $\Delta q_i$ 和 $\Delta p_i$ 分别满足不确定关系 $\Delta q_i\Delta p_i\approx h$,相格的大小为

$$\Delta q_1\cdots\Delta q_r\Delta p_1\cdots\Delta p_r\approx h^r \tag{6.2.14}$$

因此式(6.2.13)可以理解为,将 $\mu$ 空间的体积 $V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 除以相格大小 $h^3$ 而得到的三维自由粒子在 $V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 内的量子态数.

在某些问题中,往往用动量空间的球极坐标 $p$、$\theta$、$\varphi$ 来描写自由粒子的动量.$p$、$\theta$、$\varphi$ 与 $p_x$、$p_y$、$p_z$ 的关系为

$$p_x=p\sin\theta\cos\varphi$$

$$p_y=p\sin\theta\sin\varphi$$

$$p_z=p\cos\theta$$

用球极坐标，动量空间的体积元为 $p^2\sin\theta\mathrm{d}p\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$. 所以，在体积 $V$ 内，动量大小在 $p$ 到 $p+\mathrm{d}p$，动量方向在 $\theta$ 到 $\theta+\mathrm{d}\theta$，$\varphi$ 到 $\varphi+\mathrm{d}\varphi$ 的范围内，自由粒子可能的状态数为

$$\frac{Vp^2\sin\theta\mathrm{d}p\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{h^3} \tag{6.2.15}$$

如果再对 $\theta$ 和 $\varphi$ 积分，$\theta$ 由 0 积分到 $\pi$，$\varphi$ 由 0 积分到 $2\pi$：

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta=4\pi$$

便可求得，在体积 $V$ 内，动量大小在 $p$ 到 $p+\mathrm{d}p$ 的范围内（动量方向为任意），自由粒子可能的状态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{6.2.16}$$

根据公式 $\varepsilon=p^2/2m$，由式(6.2.16)可以求出，在体积 $V$ 内，在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，自由粒子可能的状态数为（习题 6.1）

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon \tag{6.2.17}$$

$D(\varepsilon)$表示单位能量间隔内的可能状态数，称为态密度.

应当说明，以上的计算没有考虑粒子的自旋. 如果粒子的自旋不等于零，还要计及自旋的贡献. 例如，假如粒子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$，自旋角动量在动量方向的投影有 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 两个可能值，上面求得的结果式(6.2.12)，式(6.2.15)—(6.2.17)都应乘以因子 2.

## §6.3　系统微观运动状态的描述

前面介绍了粒子运动状态的经典描述和量子描述，现在进一步讨论如何描述整个系统的微观运动状态. 所谓系统的微观运动状态就是它的力学运动状态. 本节限于讨论由全同和近独立粒子组成的系统，更普遍的情形将在第九章讨论.

全同粒子组成的系统就是由具有完全相同的属性（相同的质

量、电荷、自旋等等)的同类粒子组成的系统.例如,$^4$He 原子组成的氦气或自由电子组成的自由电子气体是全同粒子组成的系统.

近独立粒子组成的系统,是指系统中粒子之间相互作用很弱,相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量,因而可以忽略粒子之间的相互作用,将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{6.3.1}$$

式中 $\varepsilon_i$ 是第 $i$ 个粒子的能量,$N$ 是系统的粒子总数.注意,$\varepsilon_i$ 只是第 $i$ 个粒子的坐标和动量以及外场参量的函数,与其它粒子的坐标和动量无关.理想气体就是由近独立粒子组成的系统.理想气体的分子,除了相互碰撞的瞬间,都可以认为没有相互作用.

应该说明,近独立粒子之间虽然相互作用微弱,但仍然是有相互作用的.如果各粒子间真的毫无相互作用,各粒子完全独立地运动,这些粒子组成的系统也就无从达到热力学平衡状态了.

首先讨论在经典力学中如何描述系统的微观运动状态.设粒子的自由度为 $r$.在任一时刻,第 $i$ 个粒子的力学运动状态由 $r$ 个广义坐标 $q_{i1}, q_{i2}, \cdots, q_{ir}$ 和 $r$ 个广义动量 $p_{i1}, p_{i2}, \cdots, p_{ir}$ 的数值确定.当组成系统的 $N$ 个粒子在某一时刻的力学运动状态都确定时,整个系统在该时刻的微观运动状态也就确定了.因此确定系统的微观运动状态需要 $2Nr$ 个变量,这 $2Nr$ 个变量就是 $q_{i1}, \cdots, q_{ir}$; $p_{i1}, \cdots, p_{ir}$ $(i = 1, 2, \cdots, N)$.应当强调,在经典物理中,全同粒子是可以分辨的.这是因为,经典粒子的运动是轨道运动,原则上是可以被跟踪的.只要确定每一粒子在初始时刻的位置,原则上就可以确定每一粒子在其后任一时刻的位置.所以尽管全同粒子的属性完全相同,原则上仍然可以辨认.既然全同粒子可以分辨,如果在含有多个全同粒子的系统中,将两个粒子的运动状态加以交换,例如第 $i$ 个粒子和第 $j$ 个粒子的运动状态本来分别是$(q'_1, \cdots, q'_r; p'_1, \cdots, p'_r)$和$(q''_1, \cdots, q''_r; p''_1, \cdots, p''_r)$,如果将它们的运动状态

加以交换，使第 $i$ 个粒子的运动状态为$(q''_1,\cdots,q''_r;p''_1,\cdots,p''_r)$，第 $j$ 个粒子的运动状态为$(q'_1,\cdots,q'_r;p'_1,\cdots,p'_r)$，如图 6.4(a)、(b)所示，在交换前后，系统的力学运动状态是不同的.

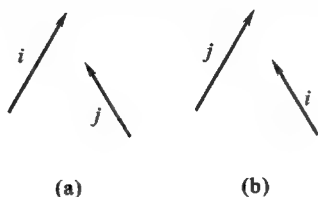
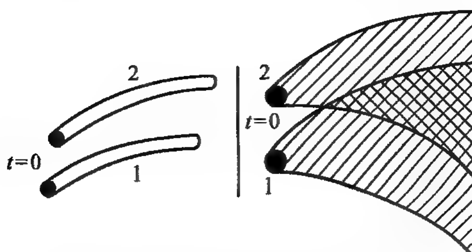



图　6.4

一个粒子在某一时刻的力学运动状态可用 $\mu$ 空间中的一个点表示. 由 $N$ 个全同粒子组成的系统在某一时刻的微观运动状态可在 $\mu$ 空间中用 $N$ 个点表示. 根据前面的讨论可知，如果交换两个代表点在 $\mu$ 空间的位置，相应的系统的微观状态是不同的.

在讨论系统微观运动状态的量子描述以前，我们首先介绍量子物理的一个基本原理——微观粒子全同性原理. 微观粒子全同性原理指出，全同粒子是不可分辨的，在含有多个全同粒子的系统中，将任何两个全同粒子加以对换，不改变整个系统的微观运动状态. 这原理与经典物理关于全同粒子可以分辨的论断是完全不同的. 导致完全不同的论断的根本原因是，经典粒子的运动是轨道运动，原则上可以跟踪经典粒子的运动而加以辨认，而量子粒子具有波粒二象性，它的运动不是轨道运动，原则上不可能跟踪量子粒子的运动. 假设在 $t=0$ 时确知两个粒子的位置，由于与这两个粒子相联系的波动迅速扩散而互相重叠，在 $t>0$ 时在某一地点发现粒子时，已经不能辨认到底是第一个还是第二个粒子了. 图 6.5(a)和(b)示意地表示两个粒子遵从经典力学和量子力学的区别.

假如全同粒子可以分辨，确定由全同近独立粒子组成的系统的微观运动状态归结为确定每一个粒子的个体量子态. 对于不可




(a) 经典力学的情形 (b) 量子力学的情形

图 6.5

分辨的全同粒子,确定由全同近独立粒子组成的系统的微观状态归结为确定每一个体量子态上的粒子数. 例如,确定 He 气的微观状态,归结为确定由每一组量子数 $n_x$、$n_y$、$n_z$ 所表征的个体量子态上各有多少个 He 原子.

在讨论量子粒子怎样占据各个个体量子态时,还有一个原则问题必须给予考虑. 自然界中微观粒子可分为两类,称为玻色子和费米子. 在"基本"粒子中,自旋量子数为半整数的,例如电子、$\mu$ 子、质子、中子等自旋量子数都是$\frac{1}{2}$,是费米子;自旋量子数是整数的,例如光子自旋量子数为 1,$\pi$ 介子自旋量子数为零,是玻色子. 在原子核、原子和分子等复合粒子中,凡是由玻色子构成的复合粒子是玻色子,由偶数个费米子构成的复合粒子也是玻色子,由奇数个费米子构成的复合粒子是费米子. 例如,$^1$H 原子、$^2$H 核、$^4$He 核、$^4$He 原子等是玻色子,$^2$H 原子、$^3$H 核等是费米子.

由费米子组成的系统称为费米系统,遵从泡利不相容原理. 泡利不相容原理说,在含有多个全同近独立的费米子的系统中,一个个体量子态最多能容纳一个费米子. 泡利不相容原理的原始形式是泡利在 1925 年根据原子光谱的实验结果分析电子在原子中的状态时发现的. 这原理的上述表述可由量子力学证明. 由玻色子组成的系统称为玻色系统,不受泡利不相容原理的约束. 这就是说,

由多个全同近独立的玻色子组成的玻色系统中，处在同一个体量子态的玻色子数目是不受限制的.

在统计物理学发展的早期(远在量子力学建立以前)，玻耳兹曼把粒子看作是可以分辨的，并导出了这种粒子的统计分布.现在我们把由可分辨的全同近独立粒子组成，且处在一个个体量子态上的粒子数不受限制的系统称作玻耳兹曼系统.我们举一个简单的例子说明玻耳兹曼系统、玻色系统和费米系统的区别.设系统含有两个粒子，粒子的个体量子态有 3 个.现在考察，对于玻耳兹曼系统、玻色系统和费米系统各有哪些可能的微观状态.

玻耳兹曼系统，粒子可以分辨，每一个体量子态能够容纳的粒子数不受限制.以 A、B 表示可以分辨的两个粒子，它们占据 3 个个体量子态可以有以下的方式：

| 量子态 1 | 量子态 2 | 量子态 3 |
| --- | --- | --- |
| A　B | | |
| | A　B | |
| | | A　B |
| A | B | |
| B | A | |
| | A | B |
| | B | A |
| A | | B |
| B | | A |

因此，对于玻耳兹曼系统，可以有 9 个不同的状态.

玻色系统，粒子不可分辨，每一个个体量子态所能容纳的粒子数不受限制，由于粒子不可分辨，令 A=B.两个粒子占据 3 个个体量子态有以下的方式：

| 量子态 1 | 量子态 2 | 量子态 3 |
| --- | --- | --- |
| A　A | | |
| | A　A | |

| | | |
|---|---|---|
| | | A A |
| A | A | |
| | A | A |
| A | | A |

因此,对于玻色系统,可以有 6 个不同的状态.

费米系统,粒子不可分辨,每一个个体量子态最多能容纳一个粒子.两个粒子占据 3 个个体量子态有以下的方式:

| 量子态 1 | 量子态 2 | 量子态 3 |
|---|---|---|
| A | A | |
| | A | A |
| A | | A |

因此,对于费米系统,可以有 3 个不同的微观状态.

前面介绍了如何描述由全同近独立粒子组成的多粒子系统的微观运动状态,为后面讨论近独立粒子的统计分布作准备.在经典力学基础上建立的统计物理学称为经典统计物理学,在量子力学基础上建立的统计物理学称为量子统计物理学.两者在统计原理上是相同的,区别在于对微观运动状态的描述.我们知道,微观粒子实际上遵从量子力学的运动规律.不过在一定的极限条件下,可以由量子统计得到经典统计的结果.因此经典统计在一定条件下还是有意义的.为了便于教学,我们将经典统计和量子统计并列讲述.本章及第七、八章限于讨论近独立粒子组成的系统,更普遍的情形将在第九章讨论.

## §6.4 等概率原理

在介绍了怎样描述由全同近独立粒子组成的多粒子系统的微观状态以后,本章将研究平衡状态下近独立粒子的最概然分布.本节首先讲述平衡态统计物理的基本假设——等概率原理.

首先需要明确在热力学中讲述的宏观状态与上节讲述的微观

运动状态两个概念的区别．如前所述，热力学和统计物理学研究宏观物质系统的特性．宏观物质系统由大量微观粒子构成，其粒子数的典型数值为 $10^{23}$/mol．作为热运动的宏观理论，热力学讨论的状态是宏观状态，由几个宏观参量表征．例如，对于一个孤立系统，可以用粒子数 $N$、体积 $V$ 和能量 $E$ 来表征系统的平衡态．当然，由于实际上不存在与外界完全没有相互作用的严格的孤立系统，更精确地说，应当认为系统的能量是在 $E$ 附近的一个狭窄的能量范围内，或者说系统的能量是在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 之间($|\Delta E|/E\ll 1$)．状态参量给定之后，处在平衡态的系统的所有宏观物理量就都具有确定值，系统就处在一个确定的平衡态．系统的微观状态则是如§6.3 所讲述的力学运动状态．显然，在确定的宏观状态下，系统可能的微观状态是大量的，而且微观状态不断地发生着极其复杂的变化．以理想气体为例，给定 $N$、$E$、$V$ 只要求 $N$ 个分子的质心坐标都在体积 $V$ 之内，$N$ 个分子的能量总和为 $E$．可以想见，大量的微观状态都可以满足这个条件，都是有可能实现的．由于分子间的频繁碰撞及分子与器壁的碰撞，微观状态不断地发生极其复杂的变化．

统计物理学认为，宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值．为了研究系统的宏观特性，没有必要、实际上也没有可能追随微观状态的复杂变化．只要知道各个微观状态出现的概率，就可以用统计方法求微观量的统计平均值．因此确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题．对于这个问题，玻耳兹曼在 19 世纪 70 年代提出了著名的等概率原理．等概率原理认为，对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的．

等概率原理在统计物理中是一个基本假设．它的正确性由它的种种推论都与客观实际相符而得到肯定．等概率原理是平衡态统计物理的基础．我们将在第九章进一步讨论这个问题．这里只作一点说明，既然这些微观状态都同样满足具有确定 $N$、$E$、$V$ 的宏

观条件，没有理由认为哪一个状态出现的概率应当更大一些．这些微观状态应当是平权的．因此，认为各个可能的微观状态出现概率相等应当是一个合理的假设．

## §6.5 分布和微观状态

设有一个系统，由大量全同近独立的粒子组成，具有确定的粒子数 $N$、能量 $E$ 和体积 $V$．

以 $\varepsilon_l(l=1,2,\cdots)$ 表示粒子的能级，$\omega_l$ 表示能级 $\varepsilon_l$ 的简并度．$N$ 个粒子在各能级的分布可以描述如下：

能　级　$\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_l,\cdots$

简并度　$\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_l,\cdots$

粒子数　$a_1,a_2,\cdots,a_l,\cdots$

即能级 $\varepsilon_1$ 上有 $a_1$ 个粒子，能级 $\varepsilon_2$ 上有 $a_2$ 个粒子，……，能级 $\varepsilon_l$ 上有 $a_l$ 个粒子，……．为书写方便起见，以符号 $\{a_l\}$ 表示数列 $a_1$，$a_2,\cdots,a_l,\cdots$，称为一个分布．显然，对于具有确定的 $N$、$E$、$V$ 的系统，分布 $\{a_l\}$ 必须满足条件：

$$\sum_l a_l = N, \qquad \sum_l a_l\varepsilon_l = E \tag{6.5.1}$$

才有可能实现．

应当强调，分布和微观状态是两个不同的概念．给定一个分布 $\{a_l\}$，只确定了在每一个能级 $\varepsilon_l$ 上的粒子数 $a_l$．如前所述，对于玻色系统和费米系统，确定系统的微观状态要求确定处在每一个个体量子态上的粒子数．因此在分布给定后，要确定玻色（费米）系统的微观状态，还必须对每一个能级确定 $a_l$ 个粒子占据其 $\omega_l$ 个量子态的方式．对于玻耳兹曼系统，确定系统的微观状态要求确定每一个粒子的个体量子态．因此在分布给定后，为了确定玻耳兹曼系统的微观状态，还必须确定处在各能级 $\varepsilon_l$ 上的是哪 $a_l$ 个粒子，以

及在每一能级 $\varepsilon_l$ 上 $a_l$ 个粒子占据其 $\omega_l$ 个量子态的方式. 由此可见,与一个分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态往往是很多的. 这微观状态数对于玻耳兹曼系统、玻色系统和费米系统显然不同,下面分别加以讨论.

对于玻耳兹曼系统,粒子可以分辨,可以对粒子加以编号. $a_l$ 个编了号的粒子占据能级 $\varepsilon_l$ 上的 $\omega_l$ 个量子态时,第一个粒子可以占据 $\omega_l$ 个量子态中的任何一态,有 $\omega_l$ 种可能的占据方式,由于一个量子态可以容纳的粒子数不受限制,在第一个粒子占据了某一个量子态以后,第二、第三、……个粒子仍然有 $\omega_l$ 种可能的占据方式,这样 $a_l$ 个编了号的粒子占据 $\omega_l$ 个量子态共有 $\omega_l^{a_l}$ 种可能的占据方式. 这就是说,在玻耳兹曼系统中,$a_l$ 个粒子占据能级 $\varepsilon_l$ 上的 $\omega_l$ 个量子态时,是彼此独立、互不关联的. $a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$ 个编了号的粒子分别占据能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$ 上的各量子态共有 $\prod\limits_l \omega_l^{a_l}$ 种方式. 玻耳兹曼系统的粒子既然可以分辨,交换粒子将给出系统的不同状态. 将 $N$ 个粒子加以交换,不管是否在同一能级上,交换数是 $N!$. 在这交换数中应除去在同一能级上 $a_l$ 个粒子的交换数 $a_l!$,因此得因子 $N!\Big/\prod\limits_l a_l!$. 所以,对于玻耳兹曼系统,与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数是

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod\limits_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \tag{6.5.2}$$

对于玻色系统,粒子不可分辨,每一个个体量子态能够容纳的粒子数不受限制. 首先计算 $a_l$ 个粒子占据能级 $\varepsilon_l$ 上的 $\omega_l$ 个量子态有多少种可能的方式. 为了计算这个数目,以[1],[2],……表示量子态 1,2,……,以○表示粒子,将它们排成一行,使最左方为量子态 1. 图 6.6 表示 5 个量子态和 10 个粒子的一种排列. 令任何一种这样的排列代表粒子占据各量子态的一种方式. 例如,图 6.6 的排列表示在量子态 1 上有 2 个粒子,在量子态 2 上有 1 个粒子,在



图 6.6

量子态 3 上没有粒子,在量子态 4 上有 3 个粒子,在量子态 5 上有 4 个粒子. 由于最左方固定为量子态 1,其余的量子态和粒子的总数是$(\omega_l + a_l - 1)$个,将它们加以排列共有$(\omega_l + a_l - 1)!$ 种方式. 因为粒子是不可分辨的,应除去粒子之间的相互交换数 $a_l!$ 和量子态之间的相互交换数$(\omega_l - 1)!$. 这样便可得到,$a_l$ 个粒子占据能级$\varepsilon_l$ 上的$\omega_l$ 个量子态,有$(\omega_l + a_l - 1)!/a_l!(\omega_l - 1)!$种可能的方式. 将各能级的结果相乘,就得到玻色系统与分布$\{a_l\}$相应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{B.E.}} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!\,(\omega_l - 1)!} \tag{6.5.3}$$

对于费米系统,粒子不可分辨,每一个个体量子态最多只能容纳一个粒子. $a_l$ 个粒子占据能级$\varepsilon_l$ 上的$\omega_l$ 个量子态,相当于从 $\omega_l$ 个量子态中挑出 $a_l$ 个来为粒子所占据(注意 $\omega_l \geqslant a_l$),有 $\omega_l!/a_l!(\omega_l - a_l)!$种可能的方式. 将各能级的结果相乘,就得到费米系统与分布$\{a_l\}$相应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!\,(\omega_l - a_l)!} \tag{6.5.4}$$

如果在玻色系统或费米系统中,任一能级 $\varepsilon_l$ 上的粒子数均远小于该能级的量子态数,即

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \qquad (\text{对所有的 } l) \tag{6.5.5}$$

则式(6.5.3)给出的玻色系统的微观状态数可以近似为

$$\Omega_{\text{B.E.}} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!\,(\omega_l - 1)!}$$

$$= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2)\cdots\omega_l}{a_l!}$$

$$\approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!} \tag{6.5.6}$$

式(6.5.4)给出的费米系统的微观状态数也可近似为

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!\ (\omega_l - a_l)!}$$

$$= \prod_l \frac{\omega_l(\omega_l - 1)\cdots(\omega_l - a_l + 1)}{a_l!}$$

$$\approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!} \tag{6.5.7}$$

式(6.5.5)称为经典极限条件,也称非简并性条件.经典极限条件表示,在所有的能级,粒子数都远小于量子态数.这意味着,平均而言处在每一个量子态上的粒子数均远小于1.从式(6.5.3)和式(6.5.4)可以看出,在玻色和费米系统中,$a_l$ 个粒子占据能级 $\varepsilon_l$ 上的 $\omega_l$ 个量子态时本来是存在关联的,但在满足经典极限条件的情形下,由于每个量子态上的平均粒子数远小于1,粒子间的关联可以忽略.这时 $\Omega_{\text{B.E.}}$ 和 $\Omega_{\text{F.D.}}$ 都趋于 $\Omega_{\text{M.B.}}/N!$.在这情形下粒子全同性原理的影响只表现在因子 $1/N!$ 上.这个结论有重要的意义,以后我们要用到这个结论.

最后,讨论经典统计中的分布和微观状态数.如前所述,在经典力学中,粒子在某一时刻的运动状态由它的广义坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_r$ 和广义动量 $p_1, p_2, \cdots, p_r$ 确定,相应于 $\mu$ 空间中的一个代表点.系统在某一时刻的运动状态由 $N$ 个粒子的坐标和动量 $q_{i1}, q_{i2}, \cdots, q_{ir}; p_{i1}, p_{i2}, \cdots, p_{ir}(i = 1, 2, \cdots, N)$ 确定,相应于 $\mu$ 空间的 $N$ 个点.由于 $q$ 和 $p$ 是连续变量,粒子和系统的微观运动状态都是不可数的.为了计算微观状态数,我们将 $q_i$ 和 $p_i$ 分为大小相等的小间隔,使 $\delta q_i \delta p_i = h_0$,$h_0$ 是一个小量,量纲为〔长度〕·〔动量〕.对于具有 $r$ 个自由度的粒子,$\delta q_1 \cdots \delta q_r$、$\delta p_1 \cdots \delta p_r = h_0^r$ 相应于 $\mu$

空间中的一个相格.假使 $h_0$ 足够小,就可以由粒子运动状态代表点所在的相格确定粒子的运动状态.处在同一相格的代表点,代表相同的运动状态.显然,$h_0$ 愈小描述就愈精确.根据经典力学,$h_0$ 可以取任意小的数值.量子力学限制 $h_0$ 的最小值为普朗克常数 $h$.以后我们将讨论,$h_0$ 取不同的数值会带来什么影响.

将 $\mu$ 空间划分为许多体积元 $\Delta\omega_l(l=1,2,\cdots)$.以 $\varepsilon_l$ 表示运动状态处在 $\Delta\omega_l$ 内的粒子所具有的能量.由于粒子的微观运动状态由大小为 $h_0^r$ 的相格确定,$\Delta\omega_l$ 内粒子的运动状态数为 $\Delta\omega_l/h_0^r$,这个量与量子统计中的简并度相当.这样,$N$ 个粒子处在各 $\Delta\omega_l$ 的分布可以描述如下:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 体积元 | $\Delta\omega_1$, | $\Delta\omega_2$, | $\cdots$, | $\Delta\omega_l$, | $\cdots$ |
| "简并度" | $\dfrac{\Delta\omega_1}{h_0^r}$, | $\dfrac{\Delta\omega_2}{h_0^r}$, | $\cdots$, | $\dfrac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$, | $\cdots$ |
| 能量 | $\varepsilon_1$, | $\varepsilon_2$, | $\cdots$, | $\varepsilon_l$, | $\cdots$ |
| 粒子数 | $a_1$, | $a_2$, | $\cdots$, | $a_l$, | $\cdots$ |

如前所述,经典粒子可以分辨,处在一个相格内的经典粒子数没有限制.因此,在经典统计中与分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数 $\Omega_{\mathrm{cl}}$ 可以参照玻耳兹曼系统的 $\Omega_{\mathrm{M.B.}}$ 直接写出为

$$\Omega_{\mathrm{cl}}=\frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l\left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}\right)^{a_l} \tag{6.5.8}$$

# §6.6 玻耳兹曼分布

上节求出了与一个分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数.根据等概率原理,对于处在平衡状态的孤立系统,每一个可能的微观状态出现的概率是相等的.因此,微观状态数最多的分布,出现的概率最大,称为最概然分布.本节推导玻耳兹曼系统粒子的最概然分布,称为玻耳兹曼分布.

在推导玻耳兹曼分布以前，先证明一个近似等式[①]

$$\ln m! = m(\ln m - 1) \tag{6.6.1}$$

其中 $m$ 是远大于 1 的整数.

证明：

$$\ln m! = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln m$$

上式右方等于图 6.7 中一系列矩形面积之和. 各矩形宽为 1，高分

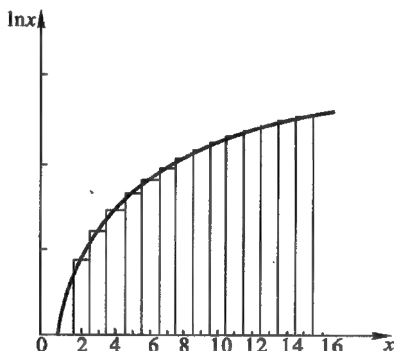



图　6.7

别为 $\ln 1, \ln 2, \cdots, \ln m$. 当 $m$ 远大于 1 时，矩形面积之和近似等于曲线 $\ln x$ 下的面积. 所以

$$\ln m! \approx \int_1^m \ln x \mathrm{d}x = [x \ln x - x]_1^m \approx m(\ln m - 1)$$

为书写简便起见，在本节中我们将式(6.5.2)的 $\Omega_{\text{M.B.}}$ 简记为 $\Omega$：

---

① 更精确的公式是斯特令公式

$$m! = m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m}$$

取对数得 $\ln m! = m(\ln m - 1) + \frac{1}{2}\ln(2\pi m)$.

当 $m$ 足够大，第二项 $\frac{1}{2}\ln(2\pi m)$ 与第一项相比可以忽略时，斯特令公式就过渡到式(6.6.1).

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \tag{6.6.2}$$

玻耳兹曼系统中粒子的最概然分布是使 $\Omega$ 为极大的分布. 由于 $\ln \Omega$ 随 $\Omega$ 的变化是单调的,可以等价地讨论使 $\ln \Omega$ 为极大的分布. 将式(6.6.2)取对数,得

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \tag{6.6.3}$$

假设所有的 $a_l$ 都很大,可以应用式(6.6.1)的近似,则上式可化为

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned} \tag{6.6.4}$$

为求得使 $\ln \Omega$ 为极大的分布,我们令各 $a_l$ 有 $\delta a_l$ 的变化, $\ln \Omega$ 将因而有 $\delta \ln \Omega$ 的变化. 使 $\ln \Omega$ 为极大的分布 $\{a_l\}$ 必使 $\delta \ln \Omega = 0$:

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right)\delta a_l = 0 \tag{6.6.5}$$

但这些 $\delta a_l$ 不完全是独立的,它们必须满足条件:

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

用拉格朗日未定乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 乘这两个式子并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去,得

$$\delta \ln \Omega - \alpha\delta N - \beta\delta E = - \sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l\right)\delta a_l = 0$$

根据拉氏乘子法原理,每个 $\delta a_l$ 的系数都等于零,所以得

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0$$

即

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l} \tag{6.6.6}$$

式(6.6.6)给出玻耳兹曼系统中粒子的最概然分布,称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布或玻耳兹曼分布. 拉氏乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 由条件(6.5.1)确定,即

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l} \tag{6.6.7}$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l} \tag{6.6.8}$$

在许多问题中,往往也将 $\beta$ 看作由实验确定的已知参量而由式(6.6.8)求系统的内能.

式(6.6.6)给出在最概然分布下处在能级 $\varepsilon_l$ 的粒子数. 能级 $\varepsilon_l$ 有 $\omega_l$ 个量子态,处在其中任何一个量子态的平均粒子数应该是相同的. 因此,处在能量为 $\varepsilon_s$ 的量子态 $s$ 上的平均粒子数 $f_s$ 为

$$f_s = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_s} \tag{6.6.9}$$

(6.6.7)和(6.6.8)二式也可表为

$$N = \sum_s e^{-\alpha - \beta\varepsilon_s} \tag{6.6.10}$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta\varepsilon_s} \tag{6.6.11}$$

其中 $\sum_s$ 对粒子的所有量子态求和.

这里我们再作几点说明:

第一,上面我们只证明了玻耳兹曼分布使 $\ln \Omega$ 的一级微分等于零,即使 $\ln \Omega$ 取极值. 要证明这个极值为极大值,还要证明玻耳兹曼分布使 $\ln \Omega$ 的二级微分小于零. 对式(6.6.5)的 $\delta \ln \Omega$ 再求微分,得

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta \sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right)\delta a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} \tag{6.6.12}$$

由于 $a_l > 0$,故式(6.6.12)总是负的. 这就证明了玻耳兹曼分布是使 $\ln \Omega$ 为极大的分布.

第二,如前所述,玻耳兹曼分布出现的概率是最大的. 不过从原则上说,在给定 $N$、$E$、$V$ 的条件下,凡是满足式(6.5.1)的分布应当都有可能实现. 不过对于宏观系统,与最概然分布相应的 $\Omega$ 的极大值非常陡,使其它分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几近于零. 为了说明这一点,我们将玻耳兹曼分布的微

观状态数 $\Omega$ 与对玻耳兹曼分布有偏离 $\Delta a_l (l=1,2,\cdots)$ 的一个分布的微观状态数 $\Omega+\Delta\Omega$ 加以比较. 将 $\ln(\Omega+\Delta\Omega)$ 展开，得

$$\ln(\Omega+\Delta\Omega)=\ln \Omega+\delta \ln \Omega+\frac{1}{2}\delta^2 \ln \Omega+\cdots$$

将式(6.6.5)的 $\delta \ln \Omega$ 和式(6.6.12)的 $\delta^2 \ln \Omega$ 代入，有

$$\ln(\Omega+\Delta\Omega)=\ln \Omega-\frac{1}{2}\sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}$$

如果假设对玻耳兹曼分布的相对偏离为 $\frac{\Delta a_l}{a_l}\sim 10^{-5}$，则

$$\ln \frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}=-\frac{1}{2}\sum_l\left(\frac{\Delta a_l}{a_l}\right)^2 a_l=-\frac{1}{2}\times 10^{-10}\mathrm{N}$$

对于 $N\approx 10^{23}$ 的宏观系统，$\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}\approx \mathrm{e}^{-1013}$. 这个估计说明，即使对最概然分布仅有极小偏离的分布，它的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比也是几近于零的. 这就是说，最概然分布的微观状态数非常接近于全部可能的微观状态数. 根据等概率原理，处在平衡态下的孤立系统，每一个可能的微观状态出现的概率相等，如果我们忽略其它分布而认为在平衡状态下粒子实质上处在玻耳兹曼分布，所引起的误差应当是可以忽略的.

第三，在前面的推导中，对所有的 $a_l$ 都应用了式(6.6.1)的近似. 这要求所有的 $a_l$ 都远大于 1. 这个条件实际上往往并不满足. 这是推导过程的一个严重缺点. 在第九章将讲述玻耳兹曼分布的另一推导.

第四，在前面的讨论中，假设系统只含一种粒子，即系统是单元系. 这个限制不是原则性的，可以把理论推广到含有多个组元的情形(习题 6.5).

最后，根据式(6.5.2)和式(6.5.8)的相似性，可以直接写出经典统计中玻耳兹曼分布的表达式：

$$a_l=\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{6.6.13}$$

其中 $\alpha$、$\beta$ 满足

$$N = \sum_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{6.6.14}$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{6.6.15}$$

## §6.7　玻色分布和费米分布

本节导出玻色系统和费米系统中粒子的最概然分布.

考虑处在平衡状态的孤立系统,具有确定的粒子数 $N$、体积 $V$ 和能量 $E$. 以 $\varepsilon_l(l=1,2,\cdots)$ 表示粒子的能级,$\omega_l$ 表示能级 $\varepsilon_l$ 的简并度. 以 $\{a_l\}$ 表示处在各能级上的粒子数. 显然,分布 $\{a_l\}$ 必须满足条件

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E \tag{6.7.1}$$

才有可能实现. §6.5 导出了与一个分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数 $\Omega$.

玻色系统的 $\Omega$ 为

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!\ (\omega_l - 1)!} \tag{6.7.2}$$

费米系统的 $\Omega$ 为

$$\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!\ (\omega_l - a_l)!} \tag{6.7.3}$$

为书写简便起见,将 §6.5 中的 $\Omega_{\text{B.E.}}$ 和 $\Omega_{\text{F.D.}}$ 都简记为 $\Omega$.

根据等概率原理,对于处在平衡状态的孤立系统,每一个可能的微观状态出现的概率是相等的. 因此,使 $\Omega$ 为极大的分布,出现的概率最大,是最概然分布.

先考虑玻色系统. 对式(6.7.2)取对数,得

$$\ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!]$$

假设 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$，因而 $\omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l, \omega_l - 1 \approx \omega_l$，且可用近似式

$$\ln m! = m(\ln m - 1)$$

即有

$$\ln \Omega = \sum_l [(\omega_l + a_l)\ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l] \tag{6.7.4}$$

令 $a_l$ 有 $\delta a_l$ 的变化，$\ln \Omega$ 将因而有 $\delta \ln \Omega$ 的变化，使 $\Omega$ 为极大的分布必使 $\delta \ln \Omega = 0$：

$$\delta \ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l]\delta a_l = 0$$

但是各 $\delta a_l$ 不是任意的，必须满足条件：

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

用拉氏乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 乘这两个式子，并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去，得

$$\sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l]\delta a_l = 0$$

根据拉氏乘子法原理，上式中每一个 $\delta a_l$ 的系数都必须为零：

$$\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

即

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \tag{6.7.5}$$

式(6.7.5)给出玻色系统中粒子的最概然分布，称为玻色－爱因斯坦分布或玻色分布，拉氏乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 由条件(6.7.1)即下式确定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = E \tag{6.7.6}$$

现在推导费米系统的最概然分布．将式(6.7.3)取对数，得

$$\ln \Omega = \sum_l [\ln \omega_l! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - a_l)!]$$

假设 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1, \omega_l - a_l \gg 1$，上式可近似为

$$\ln \Omega = \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)] \tag{6.7.7}$$

根据上式的 $\ln \Omega$，用类似于推导玻色分布的方法，可得费米系统中粒子的最概然分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} + 1} \tag{6.7.8}$$

式(6.7.8)称为费米－狄拉克分布或费米分布．拉氏乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 由式(6.7.1)即下式确定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} + 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} + 1} = E \tag{6.7.9}$$

在许多问题中，也往往将 $\beta$ 当作由实验条件确定的已知参量，而由式(6.7.6)或式(6.7.9)的第二式确定系统的内能；或者将 $\alpha$ 和 $\beta$ 都当作由实验条件确定的已知参量，而由式(6.7.6)或式(6.7.9)的两式确定系统的平均总粒子数和内能．

式(6.7.5)和式(6.7.8)分别给出玻色系统和费米系统在最概然分布下处在能级 $\varepsilon_l$ 的粒子数．能级 $\varepsilon_l$ 有 $\omega_l$ 个量子态，处在其中任何一个量子态上的平均粒子数应该是相同的．因此处在能量为 $\varepsilon_s$ 的量子态 $s$ 上的平均粒子数为

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_s} \pm 1} \tag{6.7.10}$$

(6.7.6)和(6.7.9)二式也可表为

$$\begin{aligned} N &= \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_s} \pm 1} \\ E &= \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_s} \pm 1} \end{aligned} \tag{6.7.11}$$

其中 $\sum_s$ 对粒子的所有量子状态求和．

最后我们说明，在前面玻色分布和费米分布的推导中，应用了诸如 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ 等条件．这些条件实际上往往并不满足．因此以

上的推导是有严重缺点的.我们将在第九章讲述玻色分布和费米分布的另一推导.

## §6.8 三种分布的关系

前面导出了玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布.

玻耳兹曼分布为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \tag{6.8.1}$$

玻色分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \tag{6.8.2}$$

费米分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \tag{6.8.3}$$

其中参数 $\alpha$ 和 $\beta$ 由下述条件确定:

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E \tag{6.8.4}$$

由玻色分布和费米分布可以看出,如果参数 $\alpha$ 满足条件:

$$e^{\alpha} \gg 1 \tag{6.8.5}$$

则式(6.8.2)和式(6.8.3)分母中的 $\pm 1$ 就可以忽略.这时玻色分布(6.8.2)式和费米分布(6.8.3)式都过渡到玻耳兹曼分布(6.8.1)式.当条件(6.8.5)式满足时,显然

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有 } l) \tag{6.5.5}$$

反之,如果对所有的 $l$,式(6.5.5)均成立,必须 $e^{\alpha} \gg 1$.所以条件(6.8.5)式和条件(6.5.5)式是等价的.我们也称(6.8.5)式为经典极限条件或非简并性条件.在§6.5说过,在式(6.5.5)得到满足时,有

$$\Omega_{\text{B.E.}} \approx \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!} \approx \Omega_{\text{F.D.}} \tag{6.5.7}$$

由于 $N$ 是常数，在求 $\Omega$ 的极大值而导出最概然分布时，因子$1/N!$ 对结果没有影响，对 $\Omega_{M.B.}$ 或对 $\Omega_{M.B.}/N!$ 求极值给出相同的分布．这从另一角度说明，在满足经典极限条件(6.8.5)式时，玻色(费米)系统中的近独立粒子在平衡态遵从玻耳兹曼分布．以后我们会看到一般气体属于这种情形．

在§6.6 我们是在粒子可以分辨的假设下导出玻耳兹曼分布的．自然界中有些系统可以看作由定域的粒子组成，例如晶体中的原子或离子定域在其平衡位置附近作微振动．这些粒子虽然就其量子本性来说是不可分辨的，但可以根据其位置而加以区分．在这意义下可以将定域粒子看作可以分辨的粒子．因此由定域粒子组成的系统(称为定域系统)遵从玻耳兹曼分布．第七章讨论的顺磁性固体和核自旋系统属于这种情形．

值得注意，定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的．前者为 $\Omega_{M.B.}$，后者为 $\Omega_{M.B.}/N!$．因此，对于那些直接由分布函数导出的热力学量(例如内能、物态方程)，两者具有相同的统计表达式．然而，对于例如熵和自由能等与微观状态数有关的热力学量，两者的统计表达式有差异．我们将在§7.1 和§7.6 详细讨论这个问题．

## 习　题

6.1　试根据式(6.2.11)证明，在体积 $V$ 内，在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，三维自由粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

6.2　试证明，对于一维自由粒子，在长度 $L$ 内，在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2L}{h}\left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

6.3　试证明，对于二维自由粒子，在面积 $L^2$ 内，在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m \,\mathrm{d}\varepsilon$$

6.4　在极端相对论情形下,粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$. 试求在体积 $V$ 内,在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内三维粒子的量子态数.

$\left[答: D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \varepsilon^2 \mathrm{d}\varepsilon\right]$

6.5　设系统含有两种粒子,其粒子数分别为 $N$ 和 $N'$. 粒子间的相互作用很弱,可以看作是近独立的. 假设粒子可以分辨,处在一个个体量子态的粒子数不受限制. 试证明,在平衡状态下两种粒子的最概然分布分别为

$$a_l = \omega_l \mathrm{e}^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

和

$$a_l' = \omega_l' \mathrm{e}^{-\alpha' - \beta\varepsilon_l'}$$

其中 $\varepsilon_l$ 和 $\varepsilon_l'$ 是两种粒子的能级, $\omega_l$ 和 $\omega_l'$ 是能级的简并度.

[提示:系统的微观状态数等于第一种粒子的微观状态数 $\Omega$ 与第二种粒子的微观状态数 $\Omega'$ 的乘积 $\Omega \cdot \Omega'$.]

讨论:如果把一种粒子看作是一个子系统,系统由两个子系统组成. 以上结果表明,两个子系统具有相同的 $\beta$.

6.6　同上题,如果粒子是玻色子或费米子,结果如何?

# 第七章　玻耳兹曼统计

## §7.1　热力学量的统计表达式

在§6.8说过,定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统都遵从玻耳兹曼分布.本章根据玻耳兹曼分布讨论这两类系统的热力学性质.本节首先推导热力学量的统计表达式.

内能是系统中粒子无规运动总能量的统计平均值.所以

$$U=\sum_l a_l\varepsilon_l=\sum_l \varepsilon_l\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \tag{7.1.1}$$

引入函数 $Z_1$:

$$Z_1=\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \tag{7.1.2}$$

名为粒子配分函数.由式(6.6.7)得

$$N=e^{-\alpha}\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}Z_1 \tag{7.1.3}$$

上式给出参量 $\alpha$ 与 $N$ 和 $Z_1$ 的关系,可以利用它消去式(7.1.1)中的 $\alpha$.经过简单的运算,可得

$$\begin{aligned}U&=e^{-\alpha}\sum_l \varepsilon_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\\&=\frac{N}{Z_1}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)Z_1=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\end{aligned} \tag{7.1.4}$$

式(7.1.4)是内能的统计表达式.

在热力学中讲过,系统在过程中可以通过功和热量两种方式与外界交换能量.在无穷小过程中,系统在过程前后内能的变化 $dU$ 等于在过程中外界对系统所作的功 $đW$ 及系统从外界吸收的热量 $đQ$ 之和:

$$dU = đW + đQ \tag{7.1.5}$$

如果过程是准静态的,$đW$ 可以表为 $Ydy$ 的形式,其中 $dy$ 是外参量的改变量,$Y$ 是与外参量 $y$ 相应的外界对系统的广义作用力.例如,当系统在准静态过程中有体积变化 $dV$ 时,外界对系统所作的功为 $-pdV$,等等.

粒子的能量是外参量的函数.一个常见的例子是式(6.2.12),其中自由粒子的能量是体积 $V$ 的函数.由于外参量的改变,外界施于处于能级 $\varepsilon_l$ 的一个粒子的力为$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$.因此,外界对系统的广义作用力 $Y$ 为

$$\begin{aligned}
Y &= \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \\
&= e^{-\alpha}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\
&= \frac{N}{Z_1}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right) Z_1 \\
&= -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1
\end{aligned} \tag{7.1.6}$$

式(7.1.6)是广义作用力的统计表达式.它的一个重要例子是

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1 \tag{7.1.7}$$

在无穷小的准静态过程中,当外参量有 $dy$ 的改变时,外界对系统所作的功是

$$Ydy = dy\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l \tag{7.1.8}$$

将内能 $U = \sum_l \varepsilon_l a_l$ 求全微分,有

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l \tag{7.1.9}$$

式(7.1.9)指出,内能的改变可以分成两项,第一项是粒子分布不变时由于能级改变而引起的内能变化,第二项是粒子能级不变时

由于粒子分布改变所引起的内能变化. 与式(7.1.8)比较可知,第一项代表在准静态过程中外界对系统所作的功. 因此第二项代表在准静态过程中系统从外界吸收的热量. 这就是说,在准静态过程中系统从外界吸收的热量等于粒子在各能级重新分布所增加的内能. 热量是在热现象中所特有的宏观量. 与内能和广义力不同,没有与热量相应的微观量.

在热力学中讲过,系统在过程中从外界吸收的热量与过程有关,因此$đQ$ 不是全微分而只是一个无穷小量. 热力学第二定律证明,$đQ$ 有积分因子$\frac{1}{T}$,用$\frac{1}{T}$乘$đQ$ 后得到完整微分 $\mathrm{d}S$:

$$\frac{1}{T}đQ = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = \mathrm{d}S \tag{7.1.10}$$

由(7.1.4)和(7.1.6)二式可得

$$\begin{aligned} đQ &= \mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y \\ &= -N\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\alpha\beta}\right) + \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y \end{aligned}$$

用 $\beta$ 乘上式,得

$$\beta(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = -N\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y$$

但由式(7.1.2)引入的配分函数 $Z_1$ 是 $\beta$、$y$ 的函数,$\ln Z_1$ 的全微分为

$$\mathrm{d}\ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y$$

因此得

$$\beta(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = N\mathrm{d}\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z_1\right) \tag{7.1.11}$$

式(7.1.11)指出 $\beta$ 也是$đQ$ 的积分因子. 既然 $\beta$ 与$\frac{1}{T}$都是$đQ$ 的积分因子,可以令

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{7.1.12}$$

根据微分方程关于积分因子的理论(参阅附录 A),当微分方程有一个积分因子时,它就有无穷多个积分因子,任意两个积分因子之比是 $S$ 的函数($\mathrm{d}S$ 是用积分因子乘微分式 $đQ$ 后所得的完整微分).可以证明,$k$ 不是 $S$ 的函数,因而只能是一个常量.考虑有两个互为热平衡的系统,由于两个系统合起来的总能量守恒,这两个系统必有一个共同的乘子 $\beta$(参阅习题 6.5).$\beta$ 对这两个系统相同,正好与处在热平衡的物体温度相等一致.所以 $\beta$ 只可能与温度有关,不可能是 $S$ 的函数.这就是说,由式(7.1.12)引入的 $k$ 只能是一个常量.上面的讨论是普遍的,与系统的性质无关,所以这个常量是一个普适常量.要确定这常量的数值,需要将理论用到实际问题中去.我们将在§7.2 把理论用到理想气体,得到 $k = R/N_0$,其中 $N_0 = 6.023\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ 是阿佛伽德罗常量,$R = 8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ 是气体常量,$k$ 称为玻耳兹曼常量,其数值为

$$k = 1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

比较(7.1.10)和(7.1.11)二式,并考虑到式(7.1.12),可得

$$\mathrm{d}S = Nk\,\mathrm{d}\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$$

积分得

$$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) \tag{7.1.13}$$

式中已将积分常数选择为零.从后面关于熵的统计意义的讨论可知,这是一个自然的选择.式(7.1.13)是熵的统计表达式.

现在讨论熵函数的统计意义.将式(7.1.3)取对数,得

$$\ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

代入式(7.1.13),有

$$\begin{aligned} S &= k[N\ln N + \alpha N + \beta U] \\ &= k\left[N\ln N + \sum_l(\alpha + \beta\varepsilon_l)a_l\right] \end{aligned}$$

而由玻耳兹曼分布

$$a_l = \omega_l \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

可得

$$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

所以 $S$ 可以表为

$$S = k\left[ N\ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right] \quad (7.1.14)$$

与式(6.6.4)比较，可得

$$S = k\ln \Omega \quad (7.1.15)$$

式(7.1.15)称为玻耳兹曼关系. 玻耳兹曼关系给熵函数以明确的统计意义. 某个宏观状态的熵等于玻耳兹曼常量 $k$ 乘以相应微观状态数的对数. 在热力学部分曾经说过，熵是混乱度的量度，就是指式(7.1.15)说的. 某个宏观状态对应的微观状态数愈多，它的混乱度就愈大，熵也愈大.

应当强调，式(6.6.4)的 $\Omega$ 是 $\Omega_{\mathrm{M.B.}}$. 因此，熵的表达式(7.1.13)和(7.1.15)适用于粒子可分辨的系统(定域系统). 对于满足经典极限条件的玻色(费米)系统，由玻耳兹曼分布直接导出的内能和广义力的统计表达式(7.1.4)、(7.1.6)和(7.1.7)固仍适用. 由于这些系统的微观状态数为 $\Omega_{\mathrm{M.B.}}/N!$，如果要求玻耳兹曼关系仍成立，熵的表达式(7.1.13)和(7.1.15)应改为

$$S = Nk\left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k\ln N! \quad (7.1.13')$$

和

$$S = k\ln \frac{\Omega_{\mathrm{M.B.}}}{N!} \quad (7.1.15')$$

在 §7.6 将会看到，根据式(7.1.13′)和(7.1.15′)得出的熵函数才满足广延量要求.

综上所述可以知道，如果求得配分函数 $Z_1$，根据式(7.1.4)、(7.1.6)和(7.1.13,13′)就可以求得基本热力学函数内能、物态方程和熵，从而确定系统的全部平衡性质. 因此 $\ln Z_1$ 是以 $\beta$、$y$(对于简单系统即 $T$、$V$)为变量的特性函数. 在热力学部分讲过，以

$T$、$V$ 为变量的特性函数是自由能 $F=U-TS$. 将(7.1.4)和(7.1.13)或(7.1.13′)二式代入,可得

$$F=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1-NkT\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$$
$$=-NkT\ln Z_1 \tag{7.1.16}$$

或

$$F=-NkT\ln Z_1+kT\ln N! \tag{7.1.16′}$$

两式分别适用于定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统.

要根据式(7.1.2)求配分函数,首先要求得粒子的能级和能级的简并度,这可以通过量子力学的理论计算,或者分析有关的实验数据(例如光谱数据)而得到;然后再将式(7.1.2)的求和计算出来.这是玻耳兹曼理论求热力学函数的一般程序.我们将在后面讨论具体的例子.

现在讨论经典统计理论中热力学函数的表达式.比较玻耳兹曼分布的量子表达式(6.6.6)和经典表达式(6.6.13)可知,配分函数的经典表达式为

$$Z_1=\sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{7.1.17}$$

取 $\Delta\omega_l$ 足够小,上式的求和可化为积分:

$$Z_1=\int e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{d\omega}{h_0^r}=\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon(p,q)}\frac{dq_1dq_2\cdots dq_rdp_1dp_2\cdots dp_r}{h_0^r} \tag{7.1.18}$$

因此只要将配分函数(7.1.2)改为(7.1.18),内能、物态方程和熵的统计表达式(7.1.4)、(7.1.7)和(7.1.13)、(7.1.15)保持不变.

现在讨论选择不同数值的 $h_0$ 对经典统计结果的影响.式(6.6.13)给出玻耳兹曼分布的经典表达式为

$$a_l=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

由式(7.1.3)知 $e^{-\alpha}=N/Z_1$,因此可以将 $a_l$ 表为

$$a_l=\frac{N}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{7.1.19}$$

式中的 $h_0^r$ 与配分函数 $Z_1$ 所含的 $h_0^r$ 相互消去.根据配分函数(7.1.18)和(7.1.4)、(7.1.7)二式求得的内能和物态方程也不含常数 $h_0^r$.因此上述结果与 $h_0$ 数值的选择无关.但是,根据式(7.1.13)和式(7.1.15)求得的熵函数含有常数 $h_0$.如果选取数值不同的 $h_0$,熵的数值将相差一个常数.这说明绝对熵的概念是量子力学的结果①.

我们以后将会看到,如果选取 $h_0=h$,并正确的计及微观粒子全同性的影响,即对于定域系统,熵函数采用式(7.1.13)或(7.1.15);对于非定域系统,熵函数采用式(7.1.13′)或(7.1.15′),则在能级密集、任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon$ 远小于 $kT$ 的极限条件下,经典统计的结果可以作为量子统计的极限结果而得到.

## §7.2　理想气体的物态方程

作为玻耳兹曼统计最简单的应用,本节讨论理想气体的物态方程.在§6.8说过,一般气体满足经典极限条件,遵从玻耳兹曼分布,我们将在本节末对此详细加以分析.

为明确起见,考虑单原子分子理想气体.后面将说明,所得结果对双原子或多原子分子理想气体是同样适用的.在一定近似下,可以把单原子分子看作没有内部结构的质点.理想气体忽略分子间的相互作用.因此在没有外场时,可以把单原子分子理想气体中分子的运动看作粒子在容器内的自由运动.根据式(6.2.12),其能

---

① Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Statistical Physics*, Pergamon Press Ltd, 1958,第24页.

量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{7.2.1}$$

其中 $p_x$、$p_y$、$p_z$ 的可能值由式(6.2.11)给出.不过在宏观大小的容器内,动量值和能量值是准连续的.根据式(6.2.13),在 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 范围内,分子可能的微观状态数为

$$\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3} \tag{7.2.2}$$

将(7.2.1)和(7.2.2)二式代入式(7.1.2),可得配分函数为

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{7.2.3}$$

上式的积分可以分解为六个积分的乘积:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\iiint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}\mathrm{d}p_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2}\mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}\mathrm{d}p_z$$

将积分求出(参阅附录 C),可得

$$Z_1 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} \tag{7.2.4}$$

其中 $V = \iiint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 是气体的体积.

根据式(7.1.7)可求得理想气体的压强 $p$ 为

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1 = \frac{NkT}{V} \tag{7.2.5}$$

式(7.2.5)是理想气体的物态方程.玻耳兹曼常量的数值就是将式(7.2.5)与实验测得的物态方程 $pV = nRT$ 相比较而求得的.

对于双原子或多原子分子,分子的能量除式(7.2.1)给出的平动能量外,还包括转动、振动等能量(参看§7.4).由于计及转动、振动能量后不改变配分函数 $Z_1$ 对 $V$ 的依赖关系,根据式(7.1.7)求物态方程仍将得到式(7.2.5).

如果应用经典统计理论求理想气体的物态方程，应将分子平动能量的经典表达式(6.1.3)代入配分函数式(7.1.18′)，积分后得到的配分函数与式(7.2.3)相同，只有 $h_0 \Longleftrightarrow h$ 的差别，由此得到的物态方程与式(7.2.5)完全相同．所以，在这问题上，由量子统计理论和由经典统计理论得到的结果是相同的．值得注意，在这问题上，除了玻耳兹曼分布适用外，能量 $\varepsilon$ 是准连续的变量．

最后作一简略的估计，说明一般气体满足经典极限条件 $e^{\alpha} \gg 1$．由式(7.1.3)得 $e^{\alpha} = Z_1/N$．将式(7.2.4)的 $Z_1$ 代入，可将经典极限条件表为

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \gg 1 \tag{7.2.6}$$

由上式可知，如果(1) $N/V$ 愈小，即气体愈稀薄；(2) 温度愈高；(3) 分子的质量 $m$ 愈大，经典极限条件愈易得到满足．表 7.1 列出几种气体在 $1p_n$ 下沸点的 $e^{\alpha}$ 值．可以看出，除 He 以外，其它气体都满足经典极限条件．在低温下，He 对玻耳兹曼分布的歧离应该可以观察到．但是这时气体的密度很大，原子间的相互作用已经掩盖了这个统计效应．

**表　7.1**

| 气　　体 | $1p_n$ 下的沸点/K | $e^{\alpha}$ |
|---|---|---|
| He | 4.2 | 7.5 |
| $H_2$ | 20.3 | $1.4\times10^{2}$ |
| Ne | 27.2 | $9.3\times10^{3}$ |
| Ar | 87.4 | $4.7\times10^{5}$ |

经典极限条件 $e^{\alpha} \gg 1$ 也往往采用另一方式表述．将式(7.2.6)改写为

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg h\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{1/2} \tag{7.2.7}$$

分子的德布罗意波长为 $\lambda=\dfrac{h}{p}=\dfrac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$. 如果将 $\varepsilon$ 理解为分子热运动的平均能量，估计为 $\pi kT$，则式(7.2.7)右方可以理解为德布罗意波的平均热波长. 式(7.2.7)左方是气体中分子的平均距离，所以经典极限条件也往往表达为气体中分子的平均距离远大于德布罗意波的平均热波长. 以 $n=\dfrac{N}{V}$ 表分子的数密度，式(7.2.7)也可表达为

$$n\lambda^3 \ll 1 \tag{7.2.8}$$

## §7.3 麦克斯韦速度分布律

本节根据玻耳兹曼分布研究气体分子质心的平移运动，导出气体分子的速度分布律.

设气体含有 $N$ 个分子，体积为 $V$. 在§7.2已经说明，在一般情形下气体满足经典极限条件，遵从玻耳兹曼分布，而且在宏观大小的容器内，分子的平动能量可以看作准连续的变量. 因此在这问题上，量子统计理论和经典统计理论给出相同的结果($h_0$ 的数值对结果没有影响). 为明确起见，在本节中我们用经典统计理论进行讨论.

玻耳兹曼分布的经典表达式是

$$a_l = \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \tag{7.3.1}$$

在没有外场时，分子质心运动能量的经典表达式为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

在体积 $V$ 内，在 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 的动量范围内，分子质心平动的状态数为

$$\frac{V}{h_0^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

因此,在体积 $V$ 内,质心平动动量在 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 范围内的分子数为

$$\frac{V}{h_0^3}\mathrm{e}^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{7.3.2}$$

参数 $\alpha$ 由总分子数为 $N$ 的条件定出:

$$\frac{V}{h_0^3}\iiint \mathrm{e}^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = N \tag{7.3.3}$$

将积分求出,整理后可得

$$\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{h_0^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{7.3.4}$$

将式(7.3.4)代入式(7.3.2),即可求得质心动量在 $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 范围内的分子数为

$$N\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{7.3.5}$$

这结果与 $h_0$ 数值的大小无关.

如果用速度作变量,以 $v_x$、$v_y$、$v_z$ 代表速度的三个分量

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z$$

代入式(7.3.5)便可求得在 $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 范围内的分子数为

$$N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{7.3.6}$$

以 $n=\frac{N}{V}$ 表单位体积内的分子数,则在单位体积内,速度在 $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 内的分子数为

$$\begin{aligned} & f(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \end{aligned} \tag{7.3.7}$$

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$满足条件:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = n \tag{7.3.8}$$

式(7.3.7)就是熟知的麦克斯韦速度分布律.前面是根据玻耳兹曼分布导出麦氏速度分布的.在第九章我们将看到,在分子间存在相互作用的情形下,根据正则分布也可以导出麦氏分布(习题 9.4),说明实际气体分子的速度分布也遵从这一规律.

引入速度空间中的球极坐标 $v$、$\theta$、$\varphi$,以球极坐标的体积元 $v^2\sin\theta\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 代替直角坐标的体积元 $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$,对 $\theta$、$\varphi$ 积分后可得,在单位体积内,速率在 $\mathrm{d}v$ 范围内的分子数为

$$4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v \tag{7.3.9}$$

式(7.3.9)称为气体分子的速率分布.速率分布函数满足

$$4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v=n \tag{7.3.10}$$

速率分布函数有一极大值,使速率分布函数取极大值的速率称为最概然速率,以 $v_\mathrm{m}$ 表示.如果把速率分为相等的间隔,$v_\mathrm{m}$ 所在的间隔分子数最多.$v_\mathrm{m}$ 由下式确定:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left(\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\cdot v^2\right)=0 \tag{7.3.11}$$

由此得

$$v_\mathrm{m}=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{7.3.12}$$

利用式(7.3.9)还可以求出分子的平均速率 $\bar{v}$ 和方均根速率 $v_\mathrm{s}$.平均速率 $\bar{v}$ 是速率 $v$ 的平均值:

$$\bar{v}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{7.3.13}$$

方均根速率 $v_\mathrm{s}$ 是 $v^2$ 的平均值的平方根:

$$v_\mathrm{s}^2=\overline{v^2}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^2\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v=\frac{3kT}{m}$$

故

$$v_\mathrm{s}=\sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{7.3.14}$$

由式(7.3.12)～(7.3.14)可知，$v_m$、$\bar{v}$ 和 $v_s$ 都与$\sqrt{T}$成正比，与$\sqrt{m}$成反比．它们之比为

$$v_s : \bar{v} : v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1 = 1.225 : 1.128 : 1$$

以 $m^+$ 表示摩尔质量：

$$m^+ = N_0 m$$

故 $k/m = R/m^+$．因此式(7.3.14)也可表为

$$v_s = \sqrt{\frac{3RT}{m^+}} \tag{7.3.15}$$

由式(7.3.15)可以计算 $v_s$，例如氮气在 0℃ 的 $v_s$ 为 493 $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$．

麦克斯韦速度分布率为近代许多实验(例如热电子发射实验和分子射线实验)所直接证实．

麦克斯韦速度分布律有广泛的应用．作为一个例子，计算在单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数，称为碰壁数．

如图 7.1 所示，$\mathrm{d}A$ 是器壁上的一个面积元，其法线方向沿 $x$ 轴．以 $\mathrm{d}\Gamma \mathrm{d}A \mathrm{d}t$ 表示在 $\mathrm{d}t$ 时间内，碰到 $\mathrm{d}A$ 面积上，速率在 $\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$ 范围内的分子数．这分子数就是位于以 $\mathrm{d}A$ 为底，以 $\boldsymbol{v}$ $(v_x, v_y, v_z)$为轴线，以 $v_x \mathrm{d}t$ 为高的柱体内，速度在 $\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$ 范围内的分子数．柱体的体积是 $v_x \mathrm{d}A \mathrm{d}t$，所以

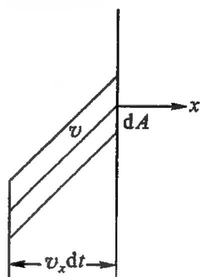



图　7.1

$$\mathrm{d}\Gamma \mathrm{d}A \mathrm{d}t = f \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z v_x \mathrm{d}A \mathrm{d}t$$

即

$$\mathrm{d}\Gamma = f v_x \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{7.3.16}$$

对速度积分，$v_x$ 从 0 到∞，$v_y$ 和 $v_z$ 从 $-\infty$ 到 $+\infty$，即可求得在单位时间内碰到单位面积的器壁上的分子数 $\Gamma$ 为

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v_z \int_0^{\infty} v_x f \mathrm{d}v_x$$

将麦氏分布代入,求积分得

$$\Gamma = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^\infty v_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2}dv_x$$

$$= n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{7.3.17}$$

上式也可表为

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \tag{7.3.18}$$

由式(7.3.18)可以求得,在 $1p_n$ 和 0 ℃下氮分子 的每秒碰壁数为 $3\times10^{23}$.

假设器壁有小孔,分子可以通过小孔逸出.如果小孔足够小,对容器内分子平衡分布的影响可以忽略,则单位时间内逸出的分子数就等于碰到小孔面积上的分子数.分子从小孔逸出的过程称为泻流.

## §7.4 能量均分定理

本节根据经典玻耳兹曼分布导出一个重要的定理——能量均分定理,并应用能量均分定理讨论一些物质系统的热容量.

能量均分定理:对于处在温度为 $T$ 的平衡状态的经典系统,粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$.

由经典力学知道粒子的能量是动能 $\varepsilon_p$ 和势能 $\varepsilon_q$ 之和.动能可以表示为动量的平方项之和:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r} a_i p_i^2 \tag{7.4.1}$$

其中系数 $a_i$ 都是正数,有可能是 $q_1, q_2, \cdots, q_r$ 的函数,但与 $p_1$, $p_2, \cdots, p_r$ 无关.$\frac{1}{2}a_1 p_1^2$ 的平均值为

$$\overline{\frac{1}{2}a_1p_1^2}=\frac{1}{N}\int\frac{1}{2}a_1p_1^2\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon}\frac{\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r}{h_0^r}$$

$$=\frac{1}{Z_1}\int\frac{1}{2}a_1p_1^2\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\frac{\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r}{h_0^r}$$

由分部积分，得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}a_1p_1^2\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}a_1p_1^2}\mathrm{d}p_1$$

$$=\left[-\frac{p_1}{2\beta}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}a_1p_1^2}\right]_{-\infty}^{+\infty}+\frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}a_1p_1^2}\mathrm{d}p_1$$

因为 $a_1>0$，上式第一项为零，故得

$$\frac{1}{2}\overline{a_1p_1^2}=\frac{1}{2\beta}\cdot\frac{1}{Z_1}\int\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\frac{\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r}{h_0^r}$$

$$=\frac{1}{2}kT \tag{7.4.2}$$

假如势能中有一部分可表为平方项：

$$\varepsilon_q=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r'}b_iq_i^2+\varepsilon_q'(q_{r'+1},\cdots,q_r) \tag{7.4.3}$$

其中 $b_i$ 都是正数，有可能是 $q_{r'+1},\cdots,q_r$ 的函数（$r'<r$），且式(7.4.1)中的系数 $a_i$ 也只是 $q_{r'+1},\cdots,q_r$ 的函数，与 $q_1,\cdots,q_{r'}$ 无关，则可同样证明（$q_i$ 的积分限是 $-\infty$ 到 $+\infty$）：

$$\frac{1}{2}\overline{b_1q_1^2}=\frac{1}{2}kT \tag{7.4.4}$$

这样就证明了，能量 $\varepsilon$ 中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$.

应用能量均分定理，可以方便地求得一些物质系统的内能和热容量. 下面举几个例子.

单原子分子只有平动，其能量

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) \tag{7.4.5}$$

有三个平方项. 根据能量均分定理，在温度为 $T$ 时，单原子分子的

平均能量为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$$

单原子分子理想气体的内能为

$$U=\frac{3}{2}NkT$$

定容热容量 $C_V$ 为

$$C_V=\frac{3}{2}Nk$$

由热力学公式 $C_p-C_V=Nk$，可以求得定压热容量 $C_p$ 为

$$C_p=\frac{5}{2}Nk$$

因此定压热容量与定容热容量之比 $\gamma$ 为

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5}{3}=1.667 \qquad (7.4.6)$$

表 7.2 列举实验数据以作比较. 可以看出理论结果与实验结果符合得很好. 不过在上面的讨论中将原子看作一个质点，完全没有考虑原子内电子的运动. 原子内的电子对热容量没有贡献是经典理论所不能解释的，要用量子理论才能解释.

**表 7.2**

| 气　体 | 温度/K | $\gamma$ |
|---|---|---|
| 氦(He) | 291 | 1.660 |
| | 93 | 1.673 |
| 氖(Ne) | 292 | 1.642 |
| 氩(Ar) | 288 | 1.650 |
| | 93 | 1.690 |
| 氪(Kr) | 292 | 1.689 |
| 氙(Xe) | 292 | 1.666 |
| 钠(Na) | 750～926 | 1.680 |
| 钾(K) | 660～1000 | 1.640 |
| 汞(Hg) | 548～629 | 1.666 |

双原子分子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right) + \frac{1}{2\mu}p_r^2 + u(r) \tag{7.4.7}$$

上式第一项是质心的平动能量，其中 $m$ 是分子的质量，等于两个原子的质量之和 $m = m_1 + m_2$. 第二项是分子绕质心的转动能量，其中 $I = \mu r^2$ 是转动惯量，$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$是约化质量，$r$ 是两原子的距离. 第三项是两原子相对运动的能量，其中$\frac{1}{2\mu}p_r^2$ 是相对运动的动能，$u(r)$是两原子的互作用能量. 如果不考虑相对运动，式(7.4.7)有五个平方项，根据能量均分定理，在温度为 $T$ 时，双原子分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$$

双原子分子气体的内能和热容量为

$$U = \frac{5}{2}NkT$$

$$C_V = \frac{5}{2}Nk$$

$$C_p = \frac{7}{2}Nk$$

因此定压热容量与定容热容量之比 $\gamma$ 为

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.40 \tag{7.4.8}$$

表 7.3 列举实验数据以作比较. 可以看到除了在低温之下的氢气以外，实验结果与理论都符合. 氢气在低温下的性质经典理论不能解释. 此外不考虑两原子的相对运动也缺乏根据. 更为合理的假设是两原子保持一定的平均距离相对作简谐振动. 但是，如果采取这个假设，双原子分子的能量将有七个平方项，能量均分定理给出的

结果将与实验结果不符.这一点也是经典理论不能解释的.

表 7.3

| 气 体 | 温度/K | $\gamma$ |
|---|---|---|
| 氢($H_2$) | 289 | 1.407 |
| | 197 | 1.453 |
| | 92 | 1.597 |
| 氮($N_2$) | 293 | 1.398 |
| | 92 | 1.419 |
| 氧($O_2$) | 293 | 1.398 |
| | 197 | 1.411 |
| | 92 | 1.404 |
| CO | 291 | 1.396 |
| | 93 | 1.417 |
| NO | 288 | 1.38 |
| | 228 | 1.39 |
| | 193 | 1.38 |
| HCl | 290～373 | 1.40 |

固体中的原子可以在其平衡位置附近作微振动.假设各原子的振动是相互独立的简谐振动.原子在一个自由度上的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \tag{7.4.9}$$

式(7.4.9)有两个平方项.由于每个原子有三个自由度,根据能量均分定理,在温度为 $T$ 时,一个原子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = 3kT$$

以 $N$ 表固体中的原子数,固体的内能为

$$U = 3NkT$$

定容热容量为

$$C_V = 3Nk \tag{7.4.10}$$

这个结果与杜隆、珀蒂在 1818 年由实验发现的结果符合.通常实

验测量的固体热容量是定压热容量 $C_p$，而式(7.4.10)给出的是定容热容量 $C_V$，这两者在固体的情形下也还有点差别. 要使理论结果与实验结果能更好的比较，需要应用热力学公式

$$C_p - C_V = \frac{TVa^2}{K_T}$$

把实验测得的 $C_p$ 换为 $C_V$. 将理论结果(7.4.10)式与实验结果比较，在室温和高温范围符合得很好. 但在低温范围，实验发现固体的热容量随温度降低得很快，当温度趋近绝对零度时，热容量也趋于零. 这个事实经典理论不能解释. 此外金属中存在自由电子，如果将能量均分定理应用于电子，自由电子的热容量与离子振动的热容量将具有相同的量级. 实验结果是，在 3 K 以上自由电子的热容量与离子振动的热容量相比，可以忽略不计. 这个事实经典理论也不能解释.

最后，我们根据能量均分定理讨论平衡辐射问题. 在 §2.6 我们用热力学理论讨论过这个问题. 考虑一个封闭的空窖，窖壁原子不断地向空窖发射并从空窖吸收电磁波，经过一定的时间以后，空窖内的电磁辐射与窖壁达到平衡，称为平衡辐射，二者具有共同的温度 $T$.

空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加. 如果采用周期性边界条件①，单色平面波的电场分量可表为

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \tag{7.4.11}$$

其中 $\omega$ 是圆频率，$\boldsymbol{k}$ 是波矢. $\boldsymbol{k}$ 的三个分量 $k_x$、$k_y$、$k_z$ 的可能值为

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{7.4.12}$$

① 对于所研究的问题，边界条件的具体形式是无关紧要的. 参阅：Самойлович, А. Г. 著，许国保译，热力学与统计物理学，高教出版社，1958，第 291 页.

$$k_z=\frac{2\pi}{L}n_z,\ n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$\mathscr{E}_0$ 有两个偏振方向.这两个偏振方向与 $\boldsymbol{k}$ 垂直,并且相互垂直.单色平面波的磁场分量也有相应的表式.将式(7.4.11)代入波动方程

$$\nabla^2\mathscr{E}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathscr{E}=0$$

可得,$\omega$ 与 $k$ 间存在关系

$$\omega=ck \tag{7.4.13}$$

其中 $c$ 是电磁波在真空中的传播速度.

具有一定波矢 $\boldsymbol{k}$ 和一定偏振的单色平面波可以看作辐射场的一个自由度.它以圆频率 $\omega$ 随时间作简谐变化,因此相应于一个振动自由度.应用§6.2 中导出式(6.2.13)相类似的方法,可以由式(7.4.12)求得在体积 $V$ 内,在 $\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z$ 的波矢范围内,辐射场的振动自由度数为 $V\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z/4\pi^3$(注意计及两个偏振方向).利用式(7.4.13)将 $k$ 换为 $\omega$,容易求出,在体积 $V$ 内,在 $\omega-\omega+\mathrm{d}\omega$ 的圆频率范围内,辐射场的振动自由度数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{7.4.14}$$

根据能量均分定理,温度为 $T$ 时,每一振动自由度的平均能量为 $\bar{\varepsilon}=kT$.所以在体积 $V$ 内,在 $\mathrm{d}\omega$ 范围内平衡辐射的内能为

$$U_\omega\mathrm{d}\omega=D(\omega)kT\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2kT\mathrm{d}\omega \tag{7.4.15}$$

这结果是瑞利(1900 年)和金斯(1905 年)得到的,称为瑞利-金斯公式.

图 7.2 示意地画出瑞利-金斯公式的曲线和实验曲线以作比较.在低频范围二者符合得很好,但在高频(紫外)范围二者有尖锐的歧异,理论曲线无限地上升,而实验曲线经过极大后迅速地降到零.

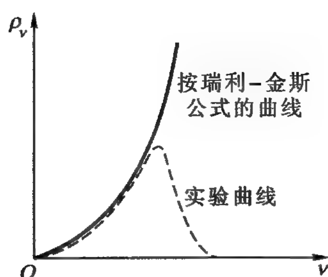



图　7.2

根据瑞利–金斯公式,在有限温度下平衡辐射的总能量是发散的:

$$U = \int_0^\infty U_\omega \mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 kT\mathrm{d}\omega \to \infty \qquad (7.4.16)$$

在热力学部分讲过,平衡辐射的能量与温度的四次方成正比,是一个有限值:

$$U = \sigma T^4 V$$

因此式(7.4.16)与实验结果不符.由式(7.4.16)还可以得出平衡辐射的定容热容量也是发散的结论.据此辐射场不可能与其它物体(例如窖壁)达到热平衡,这是与常识不符的.可以看出,导致这个荒谬结论的根本原因是,根据经典电动力学辐射场具有无穷多个振动自由度,而根据经典统计的能量均分定理每个振动自由度在温度为 $T$ 时的平均能量为 $kT$.由此可以看出,经典物理存在根本性的原则困难.

综上所述,经典统计的能量均分定理既得到一些与实验相符的结果,又有许多结论与实验不符.这些问题在量子理论中得到解决.我们今后将逐个地讨论这些问题.在历史上,普朗克就是在解决平衡辐射的紫外困难时首先提出量子概念的.

# §7.5 理想气体的内能和热容量

上节根据经典统计的能量均分定理讨论了理想气体的内能和热容量,所得结果与实验结果大体相符,但是有几个问题没有得到合理的解释.第一,原子内的电子对气体的热容量为什么没有贡献;第二,双原子分子的振动在常温范围为什么对热容量没有贡献;第三,低温下氢的热容量所得结果与实验不符.这些问题都要用量子理论才能解释.本节以双原子分子理想气体为例讲述理想气体内能和热容量的量子统计理论.

如果暂不考虑原子内电子的运动,在一定近似下双原子分子的能量可以表为平动能 $\varepsilon^{t}$、振动能 $\varepsilon^{v}$、转动能 $\varepsilon^{r}$ 之和

$$\varepsilon = \varepsilon^{t} + \varepsilon^{v} + \varepsilon^{r} \tag{7.5.1}$$

以 $\omega^{t}$、$\omega^{v}$、$\omega^{r}$ 分别表示平动、振动、转动能级的简并度,则配分函数 $Z_1$ 可表为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{l} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\ &= \sum_{t,v,r} \omega^{t}\cdot\omega^{v}\cdot\omega^{r}\cdot e^{-\beta(\varepsilon^{t}+\varepsilon^{v}+\varepsilon^{r})} \\ &= \sum_{t}\omega^{t}e^{-\beta\varepsilon^{t}}\cdot\sum_{v}\omega^{v}e^{-\beta\varepsilon^{v}}\cdot\sum_{r}\omega^{r}e^{-\beta\varepsilon^{r}} \\ &= Z_1^{t}\cdot Z_1^{v}\cdot Z_1^{r} \end{aligned} \tag{7.5.2}$$

这就是说,总的配分函数 $Z_1$ 可以写成平动配分函数 $Z_1^{t}$,振动配分函数 $Z_1^{v}$ 和转动配分函数 $Z_1^{r}$ 之积.

双原子分子理想气体的内能为

$$\begin{aligned} U &= -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 \\ &= -N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z_1^{t} + \ln Z_1^{v} + \ln Z_1^{r}) \\ &= U^{t} + U^{v} + U^{r} \end{aligned} \tag{7.5.3}$$

定容热容量为

$$C_V = C_V^{\mathrm{t}} + C_V^{\mathrm{v}} + C_V^{\mathrm{r}} \tag{7.5.4}$$

即内能和热容量可以表为平动、转动和振动等项之和.

首先考虑平动对内能和热容量的贡献. 平动配分函数 $Z_1^{\mathrm{t}}$ 已由式(7.2.4)给出为

$$Z_1^{\mathrm{t}} = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$$

因此

$$U^{\mathrm{t}} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^{\mathrm{t}} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

$$C_V^{\mathrm{t}} = \frac{3}{2}Nk \tag{7.5.5}$$

式(7.5.5)与由经典统计的能量均分定理得到的结果一致.

在一定的近似下双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子. 以 $\omega$ 表示振子的圆频率, 振子的能级为

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \cdots$$

振动配分函数为

$$Z_1^{\mathrm{v}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \tag{7.5.6}$$

利用公式

$$1 + x + x^2 + \cdots + x^n + \cdots = \frac{1}{1-x}, (|x| < 1)$$

将式(7.5.6)中的因子 $\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}$ 看作 $x$, 可以将振动配分函数 $Z_1^{\mathrm{v}}$ 表达为

$$Z_1^{\mathrm{v}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} \tag{7.5.7}$$

因此振动对内能的贡献为

$$U^{\mathrm{v}} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^{\mathrm{v}} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{7.5.8}$$

式中第一项是 $N$ 个振子的零点能量,与温度无关;第二项是温度为 $T$ 时 $N$ 个振子的热激发能量.

振动对定容热容量的贡献为

$$C_V^v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2} \tag{7.5.9}$$

引入振动特征温度 $\theta_v$,

$$k\theta_v = \hbar\omega \tag{7.5.10}$$

可以将(7.5.8)和(7.5.9)二式表为

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}}-1}$$

$$C_V^v = Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_v}{T}}-1\right)^2}$$

式(7.5.10)引入的 $\theta_v$ 取决于分子的振动频率,可以由分子光谱的数据定出.表 7.4 列出几种气体的 $\theta_v$ 值.

表 7.4

| 分　　子 | $\theta_v/(10^3\text{K})$ | 分　　子 | $\theta_v/(10^3\text{K})$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 6.10 | CO | 3.07 |
| $N_2$ | 3.34 | NO | 2.69 |
| $O_2$ | 2.23 | HCl | 4.14 |

由于双原子分子的振动特征温度是 $10^3$ 的量级,在常温下有 $T \ll \theta_v$.因此 $U^v$ 和 $C_V^v$ 可近似为

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}} \tag{7.5.8$'$}$$

$$C_V^v = Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \tag{7.5.9$'$}$$

式(7.5.9′)指出,在常温范围,振动自由度对热容量的贡献接近于零.其原因可以这样理解,在常温范围双原子分子的振动能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 $kT$.由于能级分立,振子必须取得能量 $\hbar\omega$ 才有可能跃

迁到激发态. 在 $T \ll \theta_v$ 的情形下，振子取得 $\hbar\omega$ 的热运动能量而跃迁到激发态的概率是极小的. 因此平均而言，几乎全部振子都冻结在基态. 当气体温度升高时，它们也几乎不吸收能量. 这就是在常温下振动自由度不参与能量均分的原因.

在讨论双原子分子的转动时，需要区分双原子分子是同核(例如 $H_2$、$O_2$、$N_2$)还是异核(例如 CO、NO、HCl 等)两种不同的情况. 我们首先考虑异核的双原子分子. 转动能级为

$$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, l = 0,1,2,\cdots \tag{7.5.11}$$

$l$ 为转动量子数. 能级的简并度为 $2l+1$，因此转动配分函数为

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}} \tag{7.5.12}$$

引入转动特征温度 $\theta_r$，

$$\frac{\hbar^2}{2I} = k\theta_r \tag{7.5.13}$$

可以将 $Z_1^r$ 表为

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)} \tag{7.5.12$'$}$$

由式(7.5.13)引入的转动特征温度 $\theta_r$ 取决于分子的转动惯量，可以由分子光谱的数据定出. 表 7.5 列出几种气体的 $\theta_r$ 值. 在常温范围，$\frac{\theta_r}{T} \ll 1$. 在这情形下当 $l$ 改变时，$\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 可以近似看成准连续变量. 因此，(7.5.12′)的求和可以用积分代替. 令 $x = l(l+1)\frac{\theta_r}{T}$，$dx = (2l+1)\frac{\theta_r}{T}$(注意 $dl = 1$)，即有

$$Z_1^r = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \tag{7.5.14}$$

由此得

$$U^r = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1^r = NkT$$

$$C_V^r = Nk \tag{7.5.15}$$

表 7.5

| 分　子 | $\theta_r$/K | 分　子 | $\theta_r$/K |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 85.4 | CO | 2.77 |
| $N_2$ | 2.86 | NO | 2.42 |
| $O_2$ | 2.70 | HCl | 15.1 |

正是经典统计能量均分定理的结果.这是易于理解的,在常温范围转动能级间距远小于 $kT$,因此转动能量可以看成准连续的变量.在这种情形下,量子统计和经典统计得到的转动热容量相同.

对于同核的双原子分子,必须考虑微观粒子的全同性对分子转动状态的影响.在这里只讨论氢的问题.根据微观粒子全同性原理可以证明①,氢分子的转动状态与两个氢核的自旋状态有关.假如两个氢核的自旋是平行的,转动量子数 $l$ 只能取奇数,称为正氢.假如两个氢核的自旋是反平行的,转动量子数 $l$ 只能取偶数,称为仲氢.正氢与仲氢相互转变的概率很小.在通常的实验条件下,正氢占四分之三,仲氢占四分之一,可以认为氢气是正氢和仲氢的非平衡混合物.以 $Z_{1o}^r$和 $Z_{1P}^r$分别表示正氢和仲氢的转动配分函数:

$$Z_{1o}^r = \sum_{l=1,3,\cdots} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

$$Z_{1P}^r = \sum_{l=0,2,4,\cdots} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \tag{7.5.16}$$

氢的转动配分函数的对数可表为

$$\ln Z_1^r = \frac{3}{4}\ln Z_{1o}^r + \frac{1}{4}\ln Z_{1P}^r \tag{7.5.17}$$

根据从配分函数求内能和热容量的熟知公式,由式(7.5.17)可求

① 参阅一般的量子力学书籍.

出氢的转动热容量.

氢的转动特征温度是 85.4 K. 在 $T \gg \theta_r$ 时，氢分子可以处在 $l$ 大的转动状态. 式(7.5.16)的求和可近似为

$$\sum_{l=0,2,\cdots}^{\infty} \cdots = \sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty} \cdots \approx \frac{1}{2} \sum_{l=0,1,2,\cdots}^{\infty} \cdots$$

并用积分代替求和. 与式(7.5.15)相似，仍然得到

$$C_V^r = Nk \tag{7.5.18}$$

与能量均分定理的结果是一致的.

由于氢分子的转动惯量小，氢的 $\theta_r$ 较其它气体的 $\theta_r$ 要大些. 在低温(例如 92 K)下，能量均分定理对氢就不适用了. 这时需要将式(7.5.16)的级数求出，再根据式(7.5.17)求氢的转动热容量. 这样得到的结果与实验结果符合得很好. 图 7.3 画出氢气的转动热容量随温度的变化.

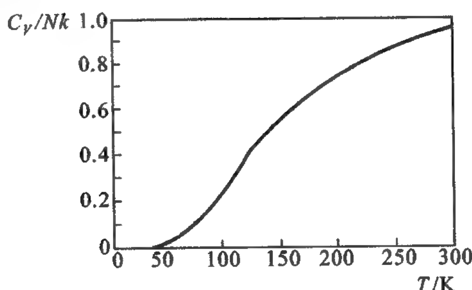



图　7.3

最后我们简单地说明为什么在一般情形下可以不考虑电子对气体热容量的贡献. 如果不考虑能级的精细结构，原子内电子的激发态与基态能量之差大体是 1～10 eV，即 $10^{-19} \sim 10^{-18}$ J 的量级，相应的特征温度为 $10^4 \sim 10^5$ K. 能量差是如此之大，在一般温度下热运动难以使电子取得足够的能量而跃迁到激发态. 因此电子冻结在基态，对热容量没有贡献.

前面讲述了理想气体内能和热容量的量子统计理论，并将结果与根据经典统计的能量均分定理所得的结果作了比较．我们看到，在玻耳兹曼分布适用的情形下，如果任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon$ 远小于热运动能量 $kT$，粒子的能量就可以看作准连续的变量，由量子统计和由经典统计得到的内能和热容量是相同的．

前面内能和热容量的经典统计结果是从能量均分定理得到的．如前所述，通过配分函数求热力学量是经典玻尔兹曼统计的一般程序．现在以双原子分子理想气体为例加以介绍．为明确起见，我们讨论异核的双原子分子．根据式(7.4.7)和式(6.1.4)，双原子分子能量的经典表达式为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)$$
$$+\frac{1}{2\mu}(p_r^2+\mu^2\omega^2r^2) \qquad (7.5.19)$$

其中已将两原子的相对运动考虑为简谐振动．代入经典配分函数的表达式(7.1.18)：

$$Z_1=\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon(q,p)}\frac{\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r}{h_0^r}$$

得

$$Z_1=Z_1^{\mathrm{t}}\cdot Z_1^{\mathrm{v}}\cdot Z_1^{\mathrm{r}}$$

$$Z_1^{\mathrm{t}}=\int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h_0^3}$$

$$Z_1^{\mathrm{v}}=\int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2\mu}(p_r^2+\mu^2\omega^2r^2)}\frac{\mathrm{d}p_r\mathrm{d}r}{h_0} \qquad (7.5.20)$$

$$Z_1^{\mathrm{r}}=\int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)}\frac{\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{h_0^2}$$

平动配分函数 $Z_1^{\mathrm{t}}$ 的表达式与式(7.2.3)相同，积分得

$$Z_1^{\mathrm{t}}=V\left(\frac{2\pi m}{h_0^2\beta}\right)^{3/2} \qquad (7.5.21)$$

振动配分函数 $Z_1^v$ 积分得(注意 $p_r$ 和 $r$ 的积分限都是 $-\infty$ 到 $+\infty$):

$$Z_1^v=\left(\frac{2\pi\mu}{h_0\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi\mu}{h_0\beta\mu^2\omega^2}\right)^{1/2}=\frac{2\pi}{h_0\beta\omega} \tag{7.5.22}$$

转动配分函数 $Z_1^r$ 的积分为

$$\begin{aligned}Z_1^r&=\frac{1}{h_0^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2I}p_\theta^2}\mathrm{d}p_\theta\\&\quad\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2I\sin^2\theta}p_\varphi^2}\mathrm{d}p_\varphi\\&=\frac{1}{h_0^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi I\sin^2\theta}{\beta}\right)^{1/2}\\&=\frac{1}{h_0^2}\frac{2\pi I}{\beta}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\\&=\frac{8\pi^2 I}{h_0^2\beta}\end{aligned} \tag{7.5.23}$$

由(7.5.21)~(7.5.23)式容易求得相应的定容热容量:

$$C_V^t=\frac{3}{2}Nk,C_V^v=Nk,C_V^r=Nk \tag{7.5.24}$$

式(7.5.24)与能量均分定理所得结果一致.这是理所当然的.值得注意,$h_0$ 的数值对结果也没有影响.

## §7.6　理想气体的熵

为简单起见,我们只讨论单原子理想气体的熵.

根据经典统计理论,由(7.1.18)和(7.1.13)式可得单原子理想气体的熵为

$$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln V+\frac{3}{2}Nk\left[1+\ln\left(\frac{2\pi mk}{h_0^2}\right)\right] \tag{7.6.1}$$

显然上式给出的不是绝对熵,相应于 $h_0$ 的不同选择,熵有不同的相加常数.更为严重的是,上式给出的熵不符合广延量的要求.这

是经典统计理论的又一个原则性困难. 将上式与式(1.15.4)和(1.15.5)对比,我们看到上式与式(1.15.4)虽然形式相同,但其中的常数项是与 $N$(或 $n$)无关的常数. 在§4.6说过,据此计算同种气体等温等压混合的熵变将得到错误的结果. 为了满足熵为广延量的要求,吉布斯在量子力学建立之前就建议将式(7.6.1)减去 $k\ln N!$. 在当时这是一个外加的要求,缺乏理论根据. 量子统计建立以后人们认识到,吉布斯建议的正确含义是式(6.5.6)或(6.5.7).

根据量子统计理论,理想气体熵函数的统计表达式为

$$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) - k\ln N! \qquad (7.1.17')$$

将式(7.2.4)代入,并应用近似 $\ln N! = N(\ln N - 1)$,可得单原子理想气体的熵为

$$S = \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk\left[\frac{5}{3} + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right] \qquad (7.6.2)$$

上式符合熵为广延量的要求,而且是绝对熵,其中不含任意常数. 为了对上式进行实验验证,将与凝聚相达到平衡的饱和蒸气看作理想气体,并利用物态方程(7.2.5)将上式改写为

$$\ln p = \frac{5}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \ln Tk^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\Bigg] - \frac{S_{vap}}{Nk} \qquad (7.6.3)$$

其中已将式(7.6.2)的 $S$ 记作 $S_{vap}$. 以 $S_{con}$ 表示凝聚相的熵,$L$ 表相变潜热,根据式(3.4.5),

$$S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T} \qquad (7.6.4)$$

在足够低的温度下,$S_{con}$ 远小于 $\frac{L}{T}$,可以忽略. 于是式(7.6.3)简化为

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \ln\left[k^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\right] \qquad (7.6.5)$$

由上式算得的蒸气压与实测的蒸气压完全符合，为式(7.6.2)提供了实验证明．式(7.6.5)称为萨库尔－铁特罗特公式．

比较(7.6.1)和(7.6.2)两式可以看出，如果选择 $h_0 = h$，并计及由于全同性原理而引入的改正项 $-k\ln N!$，两式就一致了．这是因为在单原子理想气体中，分子只有平动能量，而平动能量是准连续的缘故．关于双原子分子理想气体的熵，可以参考习题 7.18 和 7.19．

最后讨论单原子理想气体的化学势．以 $\mu$ 表示一个分子的化学势：

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{7.6.6}$$

根据式(7.1.16′)，有

$$\mu = -kT\ln\frac{Z_1}{N} \tag{7.6.7}$$

将(7.2.4)的 $Z_1$ 代入，得

$$\mu = kT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{7.6.8}$$

根据式(7.2.6)，对于理想气体有 $\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1$，所以理想气体的化学势是负的．

## §7.7 固体热容量的爱因斯坦理论

前面几节根据玻耳兹曼分布讨论了理想气体的热力学性质．理想气体是非定域系，由于满足经典极限条件可用玻耳兹曼分布进行讨论．本章后面几节讨论定域系统．我们首先讲述固体热容量的爱因斯坦理论．

§7.4 根据能量均分定理讨论了固体的热容量，所得结果在高温和室温范围与实验符合，但在低温范围与实验不符，这问题是经典理论所不能解释的．爱因斯坦首先用量子理论分析固体热容

量问题,成功地解释了固体热容量随温度下降的实验事实.

如前所述,固体中原子的热运动可以看成 $3N$ 个振子的振动. 爱因斯坦假设这 $3N$ 个振子的频率都相同. 以 $\omega$ 表示振子的圆频率,振子的能级为

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad n=0,1,2,\cdots \tag{7.7.1}$$

由于每一个振子都定域在其平衡位置附近作振动,振子是可以分辨的,遵从玻耳兹曼分布. 配分函数为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} \tag{7.7.2}$$

根据式(7.1.4),固体的内能为

$$U = -3N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = 3N\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{3N\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{7.7.3}$$

式(7.7.3)的第一项是 $3N$ 个振子的零点能量,第二项是温度为 $T$ 时 $3N$ 个振子的热激发能量.

定容热容量 $C_V$ 为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)^2} \tag{7.7.4}$$

引入爱因斯坦特征温度 $\theta_E$,

$$k\theta_E = \hbar\omega \tag{7.7.5}$$

可将热容量表为

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(\mathrm{e}^{\frac{\theta_E}{T}}-1\right)^2} \tag{7.7.6}$$

因此根据爱因斯坦的理论,$C_V$ 随温度降低而减少,并且 $C_V$ 作为 $\theta_E/T$ 的函数是一个普适函数. 图 7.4 中的点是金刚石的实验结果,曲线是爱因斯坦理论的结果. 其中 $\theta_E$ 取为 1320 K,是为了使式(7.7.6)的理论结果与实验结果尽可能符合而选定的.

现在讨论式(7.7.6)在高温($T\gg\theta_E$)和低温($T\ll\theta_E$)范围的

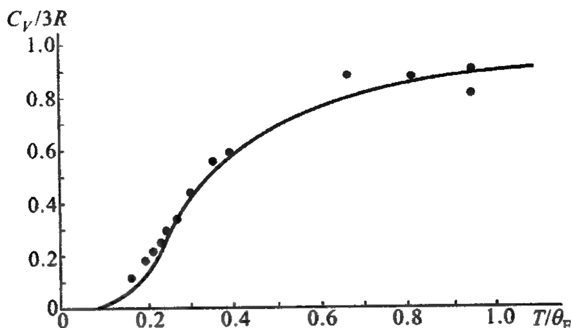



图 7.4

极限结果. 当 $T \gg \theta_E$ 时, 可以取近似 $e^{\theta_E/T} - 1 \approx \theta_E/T$. 由式(7.7.6)得

$$C_V = 3Nk \tag{7.7.7}$$

式(7.7.7)和能量均分定理的结果一致. 这个结果的解释是, 当 $T \gg \theta_E$时, 能级间距远小于 $kT$, 能量量子化的效应可以忽略, 因此经典统计是适用的.

当 $T \ll \theta_E$ 时, $e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$, 由式(7.7.6)得

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \tag{7.7.8}$$

当温度趋于零时, 式(7.7.8)给出的 $C_V$ 也趋于零. 这个结论与实验结果定性符合. 热容量随温度趋于零的原因可以这样解释, 当温度趋于零时, 振子能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 $kT$. 振子由于热运动取得能量 $\hbar\omega$ 而跃迁到激发态的概率是极小的. 因此平均而言几乎全部振子都冻结在基态. 当温度升高时, 它们都几乎不吸取能量, 因此对热容量没有贡献. 但是爱因斯坦固体比热理论在定量上与实验符合得不好. 实验测得的 $C_V$ 趋于零较式(7.7.8)为慢. 这是由于在爱因斯坦理论中作了过分简化的假设, $3N$ 个振子都有相同

的频率，当 $\hbar\omega \gg kT$ 时 $3N$ 个振子都同时被冻结的缘故. 虽然如此，这一十分简单的近似从本质上解释了固体热容量随温度降低而减少的事实. 在 §9.7 中我们将进一步讨论固体热容量问题.

## §7.8 顺磁性固体

假设磁性离子定域在晶体的特定格点上，密度比较低，彼此相距足够远，其相互作用可以忽略. 在这情形下顺磁性固体可以看作是由定域近独立的磁性离子组成的系统，遵从玻耳兹曼分布.

我们只讨论最简单的情形，假定磁性离子的总角动量量子数为$\frac{1}{2}$，离子磁矩 $\mu$ 在外磁场中能量的可能值为 $-\mu\mathscr{B}$（磁矩沿外磁场方向）和 $\mu\mathscr{B}$（磁矩逆外磁场方向）. 根据式(7.1.2)，配分函数 $Z_1$ 为

$$Z_1 = e^{\beta\mu\mathscr{B}} + e^{-\beta\mu\mathscr{B}} \tag{7.8.1}$$

由式(7.1.6)和式(2.7.19)知，顺磁性固体的磁化强度 $\mathscr{M}$（单位体积内的磁矩）可通过配分函数求出：

$$\mathscr{M} = \frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mathscr{B}}\ln Z_1 \tag{7.8.2}$$

式中 $n$ 表示单位体积中的磁性离子数，$\mathscr{B} = \mu_0\mathscr{H}$. 将式(7.8.1)代入式(7.8.2)得

$$\mathscr{M} = n\mu\frac{e^{\beta\mu\mathscr{B}} - e^{-\beta\mu\mathscr{B}}}{e^{\beta\mu\mathscr{B}} + e^{-\beta\mu\mathscr{B}}} = n\mu\tanh\left(\frac{\mu\mathscr{B}}{kT}\right) \tag{7.8.3}$$

式(7.8.3)给出磁化强度 $\mathscr{M}$ 与磁场 $\mathscr{B}$ 和温度 $T$ 的关系. 如果以 $\mathscr{M}/n\mu$ 和 $\mu\mathscr{B}/kT$ 为变量，式(7.8.3)的曲线如图 7.5 所示.

在弱场或高温极限下（$\mu\mathscr{B}/kT \ll 1$），$e^{\pm\mu\mathscr{B}/kT} \approx 1 \pm \mu\mathscr{B}/kT$，式(7.8.3)简化为

$$\mathscr{M} = \frac{n\mu^2}{kT}\mathscr{B} = \chi\mathscr{H} \tag{7.8.4}$$

式(7.8.4)就是熟知的居里定律，磁化率 $\chi = n\mu^2\mu_0/kT$.

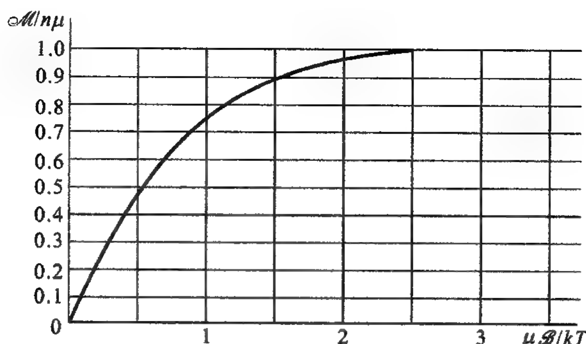



图　7.5

在强场或低温极限下($\mu\mathscr{B}/kT \gg 1$),$e^{\mu\mathscr{B}/kT} \gg e^{-\mu\mathscr{B}/kT}$.式(7.8.3)简化为

$$\mathscr{M} = n\mu \tag{7.8.5}$$

式(7.8.5)意味着,几乎所有的自旋磁矩都沿外磁场方向,磁化达到饱和.

根据式(7.1.4),顺磁性固体单位体积的内能为

$$\begin{aligned} u &= -n\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = -n\mu\mathscr{B}\tanh\frac{\mu\mathscr{B}}{kT} \\ &= -\mathscr{M}\mathscr{B} \end{aligned} \tag{7.8.6}$$

这是顺磁体在外场中的势能.在§2.7说过,如果采用式(2.7.19)的功的表达式,内能包括在外场中的势能.在所考虑的情形下,内能就是顺磁体在外磁场中的势能.

根据式(7.1.13),顺磁性固体单位体积的熵为

$$s = nk\left[\ln 2 + \ln\cosh\left(\frac{\mu\mathscr{B}}{kT}\right) - \left(\frac{\mu\mathscr{B}}{kT}\right)\tanh\left(\frac{\mu\mathscr{B}}{kT}\right)\right] \tag{7.8.7}$$

在弱场或高温极限下($\mu\mathscr{B}/kT \ll 1$),有 $\tanh u\mathscr{B}/kT \approx \mu\mathscr{B}/kT$,

$\ln(\cosh\mu\mathscr{B}/kT) \approx \ln\left[1 + \frac{1}{2}(\mu\mathscr{B}/kT)^2\right] \approx \frac{1}{2}(\mu\mathscr{B}/kT)^2$.

因此

$$s = nk\ln 2 = k\ln 2^n \tag{7.8.8}$$

式(7.8.8)意味着,系统单位体积的微观状态数为 $2^n$. 这结果可以这样理解,在弱场或高温极限,磁矩沿磁场方向或逆磁场方向的概率近乎相等. 由于每个磁矩各有 2 个可能的状态,系统单位体积的状态数为 $2^n$.

在强场或低温极限下($\mu\mathscr{B}/kT \gg 1$),$\cosh(\mu\mathscr{B}/kT) \approx \frac{1}{2}e^{\mu\mathscr{B}/kT}$, $\tanh(\mu\mathscr{B}/kT) \approx 1$. 由式(7.8.7)得

$$s \approx 0 \tag{7.8.9}$$

式(7.8.9)意味着,系统的微观状态数为 1,即所有的磁矩都沿外磁场方向.

上述理论可以推广到磁性离子的总角动量量子数 $J$ 为任意整数或半整数的情形,而且也同样适用于核自旋系统. 区别在于原子磁矩是 $e\hbar/2m$($m$ 是电子质量),而核磁矩则是 $e\hbar/2m_u$($m_u$ 是核子质量)的量级,由于 $m/m_u \approx 1/2000$,在相等的外磁场下,如果要使两个系统的磁矩有相等的取向比例(相等的熵),核自旋系统的温度应低至前者的 2000 分之一.

## §7.9 负温度状态

根据热力学基本方程,系统的温度 $T$ 与参量 $y$ 保持不变时熵随内能的变化率 $(\partial S/\partial U)_y$ 之间存在以下的关系:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_y \tag{7.9.1}$$

在一般系统中,内能愈高时系统可能的微观状态数愈多,即熵是随内能单调地增加的. 由式(7.9.1)可知,这样的状态其温度是恒正的. 但也存在一些系统,其熵函数不随内能单调地增加. 当系统的内能增加但熵反而减小时,系统就处在负温度状态. 核自旋系统是熟知的例子.

前面说过，§7.8 的理论同样适用于核自旋系统. 不过在§7.8 的讨论中，我们将 $\beta=1/kT$ 看作已知参量，其中 $T$ 只取正值. 现在把核自旋系统考虑为孤立系统，以粒子数 $N$、能量 $E$ 和外磁场 $\mathscr{B}$ 为参量.

为简单起见，假设核自旋量子数为 1/2. 在外磁场 $\mathscr{B}$ 下，由于磁矩可与外磁场逆向或同向，其能量有两个可能值 $\pm\mathscr{B}e\hbar/2m_u$，简记为 $\pm\varepsilon$. 以 $N$ 表示系统所含有的总核磁矩数，$N_+$ 和 $N_-$ 分别表示能量为 $+\varepsilon$ 和 $-\varepsilon$ 的核磁矩数. 显然

$$N_+ + N_- = N \tag{7.9.2}$$

系统的能量为

$$E=(N_+ - N_-)\varepsilon \tag{7.9.3}$$

由(7.9.2)和(7.9.3)二式得

$$N_+ = \frac{N}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right),\quad N_- = -\frac{N}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right) \tag{7.9.4}$$

系统的熵为

$$S=k\ln\Omega=k\ln\frac{N!}{N_+!\ N_-!} \tag{7.9.5}$$

利用近似式 $\ln m! = m(\ln m-1)$，并将式(7.9.4)代入式(7.9.5)，可得

$$\begin{aligned}S &= k[N\ln N - N_+\ln N_+ - N_-\ln N_-]\\ &= Nk\left[\ln 2-\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right.\\ &\quad\left.-\frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]\end{aligned} \tag{7.9.6}$$

根据式(7.9.1)可求得

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathscr{B}}=\frac{k}{2\varepsilon}\ln\frac{N\varepsilon-E}{N\varepsilon+E} \tag{7.9.7}$$

式(7.9.6)给出 $S$ 随 $E$ 的依赖关系，如图 7.6 所示. 由于 $S$ 是 $E$ 的偶函数，曲线的左半部分和右半部分是对称的. 由式(7.9.7)可知，

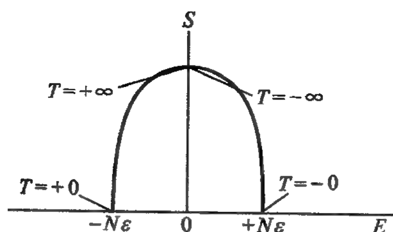



图 7.6

在 $E<0$ 时(曲线的左半部分),$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathscr{B}}$ 为正,系统处在正温状态;在 $E>0$ 时(曲线的右半部分),$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathscr{B}}$ 为负,系统处在负温状态.

整个物理图象可以这样说明.正温范围的图象是易于理解的.在 $T=+0$ 时,$N$ 个磁矩都沿磁场方向,每一磁矩的能量均为 $-\varepsilon$,系统的能量为 $-N\varepsilon$.由于系统的微观状态完全确定,这状态的熵为零.随着温度的升高,磁矩反向(其能量变为 $+\varepsilon$)的数目逐渐增加,因而系统的内能和熵都逐渐增加.到 $T=+\infty$ 时,磁矩沿磁场方向和逆磁场方向的概率相等,数目均为 $N/2$.熵也增加到 $S=k\ln 2^N=Nk\ln 2$.当逆磁场方向的磁矩数大于 $N/2$ 时,系统的能量取正值,相应于图 7.6 中曲线的右半部分.但在能量增加的同时,系统可能的微观状态数却反而减少,因而熵也减少,当能量增加到 $N\varepsilon$ 时,$N$ 个磁矩都逆磁场方向,熵减少到零.由于在曲线的右半部分熵随内能单调地减少,故右半部分相应于负温状态,由式(7.9.7)可知,当能量由零增加到 $N\varepsilon$ 时,温度由 $-\infty$ 变到 $-0$.

以上的讨论说明,处在负温状态下系统的能量高于正温状态的能量.当一个处在负温状态的系统与一个处在正温状态的系统进行热接触时,热量将从负温系统传到正温系统去.这就是说,负温较正温为"热".从"冷"到"热"的温度顺序为:+0 K,…,

$+300\ \mathrm{K},\cdots\pm\infty\ \mathrm{K},\cdots-300\ \mathrm{K},\cdots-0\ \mathrm{K}$.如果令两个结构完全相同,分别处在$\pm 300\ \mathrm{K}$的系统进行热接触,达到热平衡后的共同温度不是0 K而是$\pm\infty$ K. $\pm\infty$ K是相同的温度.

从上面的讨论可以看出,负温状态下核自旋系统的磁化强度与外磁场反向.如果晶体中核自旋相互作用的弛豫时间$t_1$远小于核自旋与晶格相互作用的弛豫时间$t_2$,这种状态是可以实现的.例如,将晶体置于强磁场下,令磁场迅速反向.如果磁场反向的速度足够快,使核自旋不能跟随磁场反向,则经弛豫时间$t_1$后,核自旋系统就达到内部平衡而处在负温状态.这时晶格处在正温状态.在LiF晶体中,$t_1$约$10^{-5}$s,$t_2$约5 min.因此核自旋系统处在负温状态的时间可以持续数分钟之久.

还可以看出,系统处在负温状态的条件是严格的.(1)粒子的能级必须有上限.一般的系统不满足这个条件.例如,具有平动、振动或转动自由度时,粒子的能级就不存在上限.如果能级没有上限,系统可能的微观状态数将随能量的增加而增加,即熵是随能量单调增加的函数.这样的系统,其温度是恒正的.(2)负温系统必须与任何正温系统隔绝,或者系统本身达到平衡的弛豫时间$t_1$远小于系统与任何正温系统达到平衡的弛豫时间$t_2$.

显然,一个系统不可能经准静态过程由正温状态变到负温状态.关于负温系统的热力学可以参看有关文献①,这里就不讨论了.

## 习　题

7.1 试根据公式$p=-\sum_l a_l\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}$证明,对于非相对论粒子,

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2),n_x,n_y,n_z=0,\pm1,$$

---

① Ramsey, N. F., *Phys. Rev.* 103, 20(1956). Klein, M. J., *Phys. Rev.* 104, 589(1956).

$\pm 2, \cdots$，有
$$p = \frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立.

7.2　试根据公式 $p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$ 证明，对于极端相对论粒子，

$$\varepsilon = cp = c\frac{2\pi\hbar}{L}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}, n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

有
$$p = \frac{1}{3}\frac{U}{V}$$

上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立.

7.3　当选择不同的能量零点时，粒子第 $l$ 个能级的能量可以取为 $\varepsilon_l$ 或 $\varepsilon_l^*$. 以 $\Delta$ 表示二者之差 $\Delta = \varepsilon_l^* - \varepsilon_l$. 试证明相应的配分函数存在以下关系 $Z_1^* = \mathrm{e}^{-\beta\Delta}Z_1$. 并讨论由配分函数 $Z_1$ 和 $Z_1^*$ 求得的热力学函数有何差别.

7.4　试证明，对于遵从玻耳兹曼分布的定域系统，熵函数可以表为

$$S = -Nk\sum_s P_s \ln P_s$$

式中 $P_s$ 是粒子处在量子态 $s$ 的概率，$P_s = \frac{\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}{N} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s}}{Z_1}$，$\sum_s$ 对粒子的所有量子态求和.

对于满足经典极限条件的非定域系统，熵的表达式有何不同?

〔答：$S = -Nk\sum_s P_s \ln P_s + Nk$.〕

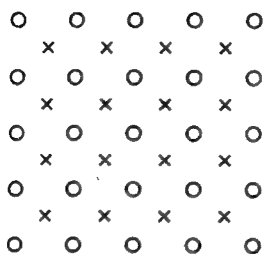
7.5　固体含有 A、B 两种原子. 试证明由于原子在晶体格点的随机分布引起的混合熵为

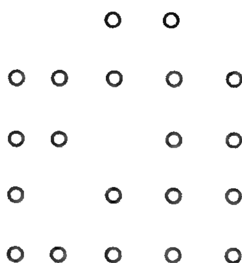
$$S = k\ln\frac{N!}{[Nx]!\ [N(1-x)]!}$$
$$= -Nk[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

其中 $N$ 是总原子数，$x$ 是 A 原子的百分比，$(1-x)$ 是 B 原子的百分比. 注意 $x<1$. 上式给出的熵为正值.

7.6　晶体含有 $N$ 个原子. 原子在晶体中的正常位置如图 7.7 中的○所示. 当原子离开正常位置而占据图中的×位置时，晶体中就出现缺位和填隙原子. 晶体的这种缺陷称为弗伦克尔缺陷. (1) 假设正常位置和填隙位置数都是 $N$，试证明由于在晶体中形成 $n$ 个缺位和填隙原子而具有的熵等于

$$S = 2k\ln\frac{N!}{n!\ (N-n)!}$$


图 7.7


图 7.8

(2) 设原子在填隙位置和正常位置的能量差为 $u$.试由自由能 $F=nu-TS$ 为极小证明,温度为 $T$ 时,缺位和填隙原子数为

$$n\approx Ne^{-\frac{u}{2kT}}\qquad (设\ n\ll N)$$

7.7 如果原子脱离晶体内部的正常位置而占据表面上的正常位置,构成新的一层,晶体将出现缺位.晶体的这种缺陷称为肖脱基缺位.以 $N$ 表示晶体中的原子数,$n$ 表示晶体中的缺位数.如果忽略晶体体积的变化,试由自由能为极小的条件证明,温度为 $T$ 时,

$$n\approx Ne^{-\frac{W}{kT}}\qquad (设\ n\ll N)$$

其中 $W$ 为原子在表面位置与正常位置的能量差.

7.8 气体以恒定的速度沿 $z$ 方向作整体运动.试证明,在平衡状态下分子动量的最概然分布为

$$e^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}[p_x^2+p_y^2+(p_z-p_0)^2]}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3}$$

〔提示:由于气体在 $z$ 方向的动量为恒定,在求 $\Omega$ 的极大时,除了由于粒子数恒定和能量恒定而引入的拉氏乘子 $\alpha$ 和 $\beta$ 外,还要引入第三个拉氏乘子.〕

7.9 气体以恒定速度 $v_0$ 沿 $z$ 方向作整体运动,求分子的平均平动能量.

〔答: $$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT+\frac{1}{2}mv_0^2〕$$

7.10 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动,可以看作二维理

想气体.试写出在二维理想气体中分子的速度分布和速率分布,并求平均速率 $\bar{v}$、最概然速率 $v_m$ 和方均根速率 $v_s$.

〔答:速度分布:$N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}dv_x dv_y$

速率分布:$2\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\,v dv$

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}},\ v_m=\sqrt{\frac{kT}{m}},\ v_s=\sqrt{\frac{2kT}{m}}\text{〕}$$

7.11　试根据麦氏速度分布律导出两分子的相对速度 $\boldsymbol{v}_r=\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1$ 和相对速率 $v_r=|\boldsymbol{v}_r|$ 的概率分布,并求相对速率的平均值 $\bar{v}_r$.

〔答:相对速率分布:

$$4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}v_r^2}\,v_r^2 dv_r$$

$$\bar{v}_r=\sqrt{2}\bar{v}$$

其中 $\mu=\frac{m}{2}$ 是约化质量,$\bar{v}$ 是平均速率.〕

7.12　试根据麦氏速度分布律证明,速度和平动能量的涨落为

$$\overline{(v-\bar{v})^2}=\frac{kT}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right)$$

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\frac{3}{2}(kT)^2$$

7.13　试证明,单位时间内碰到单位面积器壁上,速率介于 $v$ 与 $v+dv$ 之间的分子数为

$$d\Gamma=\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\,v^3 dv$$

7.14　分子从器壁的小孔射出,求在射出的分子束中,分子的平均速率、方均根速率和平均能量.

〔答:

平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$

方均根速率 $v_s=\sqrt{\frac{4kT}{m}}$

平均能量 $\overline{\frac{1}{2}mv^2}=2kT$〕

7.15　承前 5.2 题.

(1) 证明在温度均匀的情形下，由压强差引起的能流与物质流之比 $\frac{J_u}{J_n} = \frac{L_{un}}{L_{nn}} = 2kT$

(2) 证明在没有净物质流通过小孔即 $J_n = 0$ 时，两边的压强差 $\Delta p$ 与温度差满足：

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{2}\frac{p}{T} \quad 或 \quad \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$$

7.16 已知粒子遵从经典玻耳兹曼分布，其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + ax^2 + bx$$

其中 $a$、$b$ 是常数，求粒子的平均能量.

〔答： $\bar{\varepsilon} = 2kT - \frac{b^2}{4a}$〕

7.17 气柱的高度为 $H$，截面为 $S$，处在重力场中. 试证明此气柱的内能和热容量为

$$U = U_0 + NkT - \frac{NmgH}{\left(e^{\frac{mgH}{kT}} - 1\right)}$$

$$C_V = C_V^0 + Nk - \frac{N(mgH)^2 e^{\frac{mgH}{kT}}}{\left(e^{\frac{mgH}{kT}} - 1\right)^2}\frac{1}{kT^2}$$

7.18 试求双原子分子理想气体的振动熵.

〔答： $S^v = Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)\frac{1}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} - Nk\ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)$〕

7.19 对于双原子分子，常温下 $kT$ 远大于转动的能级间距. 试求双原子分子理想气体的转动熵.

〔答： $Nk + Nk\ln\left(\frac{T}{\theta_r}\right)$〕

7.20 试求爱因斯坦固体的熵.

〔答：

$$S = 3Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})\right]$$〕

7.21 定域系统含有 $N$ 个近独立粒子. 每个粒子有两个非简并能级 $\varepsilon_1$

和 $\varepsilon_2$. 求在温度为 $T$ 的热平衡状态下系统的内能和熵，在高温和低温极限下将结果化简，并加解释.

〔答：

$$U = N\varepsilon_1 + \frac{N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + 1}$$

$$S = Nk\left\{\ln\left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}\right] + \frac{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{1 + e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}}\right\}.〕$$

7.22　以 $n$ 表晶体中磁性原子的密度. 设原子的总角动量量子数为 1. 在外磁场 $B$ 下，原子磁矩可以有三个不同的取向，即平行、垂直、反平行于外磁场. 假设磁矩之间的相互作用可以忽略. 试求在温度为 $T$ 时晶体的磁化强度 $\mathscr{M}$ 及其在弱场高温极限和强场低温极限下的近似值.

〔答：

$$\mathscr{M} = n\mu\,\frac{2\sinh(\beta\mu\mathscr{B})}{1 + 2\tanh(\beta\mu\mathscr{B})}$$

弱场高温极限　$\mathscr{M} = \dfrac{2}{3}\dfrac{n\mu^2}{kT}\mathscr{B}$

强场低温极限　$\mathscr{M} = n\mu$〕

7.23　气体分子具有固有的电偶极矩 $d_0$，在电场 $\mathscr{E}$ 下转动能量的经典表示式为

$$\varepsilon^{r} = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right) - d_0\mathscr{E}\cos\theta$$

证明在经典近似下转动配分函数 $Z_1^r$ 为

$$Z_1^r = \frac{I}{\beta\hbar^2}\,\frac{e^{\beta d_0\mathscr{E}} - e^{-\beta d_0\mathscr{E}}}{\beta d_0\varepsilon\mathscr{E}}$$

7.24　同上题. 试证明在高温($\beta d_0\mathscr{E}\ll 1$)极限下，单位体积的电偶极矩(电极化强度)为

$$\mathscr{P} = \frac{d_0^2}{3kT}\mathscr{E}$$

# 第八章　玻色统计和费米统计

## §8.1　热力学量的统计表达式

第七章根据玻耳兹曼分布讨论了定域系统和满足经典极限条件(非简并条件)的近独立粒子系统的平衡性质.如前所述,非简并条件可以表达为

$$e^{\alpha}=\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^{2}}\right)^{3/2}\gg 1 \tag{7.2.6}$$

或

$$n\lambda^{3}=\frac{N}{V}\left(\frac{h^{2}}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\ll 1 \tag{7.2.8}$$

人们把满足上述条件的气体称为非简并气体,不论是由玻色子还是费米子构成,都可以用玻耳兹曼分布处理;不满足上述条件的气体称为简并气体,需要分别用玻色分布或费米分布处理.我们会看到,微观粒子全同性原理带来的量子统计关联对简并气体的宏观性质将产生决定性的影响,使玻色气体和费米气体的性质迥然不同.

本节首先推导玻色系统和费米系统热力学量的统计表达式.

首先考虑玻色系统.根据式(6.7.5),如果把 $\alpha$、$\beta$ 和 $y$ 看作已知的参量,系统的平均总粒子数可由下式给出:

$$\overline{N}=\sum_{l}a_{l}=\sum_{l}\frac{\omega_{l}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_{l}}-1} \tag{8.1.1}$$

引入一个函数,名为巨配分函数,其定义为

$$\Xi=\prod_{l}\Xi_{l}=\prod_{l}\left[1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_{l}}\right]^{-\omega_{l}} \tag{8.1.2}$$

取对数得

$$\ln\Xi = -\sum_l \omega_l \ln(1 - \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) \tag{8.1.3}$$

系统的平均总粒子数 $\overline{N}$ 可通过 $\ln\Xi$ 表为

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi \tag{8.1.4}$$

内能是系统中粒子无规运动总能量的统计平均值：

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} \tag{8.1.5}$$

类似地可将 $U$ 通过 $\ln\Xi$ 表为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi \tag{8.1.6}$$

外界对系统的广义作用力 $Y$ 是$\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}$的统计平均值：

$$Y = \sum_l \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}$$

可将 $Y$ 通过 $\ln\Xi$ 表为

$$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi \tag{8.1.7}$$

上式的一个重要特例是

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi \tag{8.1.8}$$

由式(8.1.4)～(8.1.7)得

$$\beta\left(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y + \frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}\right) = -\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right) + \frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}\mathrm{d}y - \alpha\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)$$

注意上面引入的 $\ln\Xi$ 是 $\alpha$、$\beta$、$y$ 的函数，其全微分为

$$\mathrm{d}\ln\Xi = \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\mathrm{d}\alpha + \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\mathrm{d}\beta + \frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}\mathrm{d}y$$

故有

$$\beta\left(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y + \frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}\right)$$
$$= \mathrm{d}\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)$$

上式指出 $\beta$ 是 $\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y + \frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}$ 的积分因子.在热力学部分讲过,$\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y - \mu\mathrm{d}\overline{N}$ 有积分因子$\frac{1}{T}$,使

$$\frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y - \mu\mathrm{d}\overline{N}) = \mathrm{d}S$$

比较可知

$$\beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT} \tag{8.1.9}$$

所以

$$\mathrm{d}S = k\mathrm{d}\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)$$

积分得

$$S = k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)$$
$$= k(\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U) \tag{8.1.10}$$

将式(8.1.3)代入式(8.1.10),与式(6.7.4)比较,得

$$S = k\ln\Omega \tag{8.1.11}$$

式(8.1.11)就是熟知的玻耳兹曼关系.它给出熵与微观状态数的关系.

对于费米系统,只要将巨配分函数改为

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{\omega_l} \tag{8.1.12}$$

其对数为

$$\ln\Xi = \sum_l \omega_l \ln(1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) \tag{8.1.13}$$

前面得到的热力学量的统计表达式完全适用.

由此可知,如果知道粒子的能级和能级的简并度,并将式

(8.1.3)或(8.1.13)的求和计算出来,就可以求得巨配分函数的对数作为 $\alpha$、$\beta$、$y$ 的函数,再由式(8.1.4)、(8.1.6) ~ (8.1.8)和(8.1.10)求得理想玻色(费米)系统的基本热力学函数,从而确定系统的全部平衡性质.所以 $\ln\Xi$ 是以 $\alpha$、$\beta$、$y$(对简单系统即 $T$、$V$、$\mu$)为自然变量的特性函数.在§3.2讲过,以 $T$、$V$、$\mu$ 为自然变量的特性函数是巨热力势 $J = U - TS - \overline{N}\mu$.与(8.1.10)比较,可得巨热力势 $J$ 与巨配分函数的关系:

$$J = -kT\ln\Xi \tag{8.1.14}$$

在许多实际问题中给定的宏观参量是 $N$、$T$、$V$,需要将热力学函数表达为 $N$、$T$、$V$ 的函数.令式(8.1.4)中的 $\overline{N} = N$,可以得到 $\alpha$ 与参量 $n = \dfrac{N}{V}$、$T$ 的隐函数关系.在 $\alpha$ 或 $n$、$T$ 的不同数值范围往往需要作不同的近似才能得到热力学函数作为 $N$、$T$、$V$ 的函数的近似表达式.也可以直接利用式(8.1.1)和(8.1.5)求得化学势和内能作为 $N$、$T$、$V$ 的函数的近似表达式,再进而求其它热力学函数.本章将讨论具体的实例.

## §8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

在§7.2说过,一般气体满足非简并条件 $e^{\alpha} \gg 1$ 或 $n\lambda^3 \ll 1$,可以用玻耳兹曼分布处理.本节讨论弱简并即气体的 $e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略的情形,从中初步显示玻色气体和费米气体的差异.为书写简便起见,我们将两种气体同时讨论.在有关公式中,上面的符号适用于费米气体,下面的符号适用于玻色气体.

为简单起见,不考虑分子的内部结构,因此只有平动自由度.分子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{8.2.1}$$

在体积 $V$ 内,在 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内,分子可能的微观状态

数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = g\,\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon \tag{8.2.2}$$

其中 $g$ 是由于粒子可能具有自旋而引入的简并度.

系统的总分子数满足

$$N = g\,\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon}\pm 1} \tag{8.2.3}$$

式(8.2.3)确定拉氏乘子 $\alpha$.

系统的内能为

$$U = g\,\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon}\pm 1} \tag{8.2.4}$$

引入变量 $x=\beta\varepsilon$,将上述两式改写为

$$N = g\,\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{\alpha+x}\pm 1} \tag{8.2.3$'$}$$

$$U = g\,\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}kT\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{\alpha+x}\pm 1} \tag{8.2.4$'$}$$

两式被积函数的分母可表为

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+x}\pm 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+x}(1\pm\mathrm{e}^{-\alpha-x})}$$

在 $\mathrm{e}^{-\alpha}$ 小的情形下,$\mathrm{e}^{-\alpha-x}$ 是一个小量,可将 $\dfrac{1}{1\pm\mathrm{e}^{-\alpha-x}}$ 展开,只取头两项得

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+x}\pm 1} = \mathrm{e}^{-\alpha-x}(1\mp\mathrm{e}^{-\alpha-x}) \tag{8.2.5}$$

保留展开的第一项相当于将费米(玻色)分布近似为玻耳兹曼分布.在弱简并的情形,我们保留两项.

将式(8.2.5)代入式(8.2.3′)和(8.2.4′),将积分求出(参阅附录 C),得

$$N = g\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V\mathrm{e}^{-\alpha}\left[1\mp\frac{1}{2^{3/2}}\mathrm{e}^{-\alpha}\right] \tag{8.2.6}$$

$$U=\frac{3}{2}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}VkT\mathrm{e}^{-\alpha}\left[1\mp\frac{1}{2^{5/2}}\mathrm{e}^{-\alpha}\right] \tag{8.2.7}$$

两式相除,得

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1\pm\frac{1}{4\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-\alpha}\right]$$

由于 $\mathrm{e}^{-\alpha}$ 小,可将上式第二项中的 $\mathrm{e}^{-\alpha}$ 用 0 级近似,即用玻耳兹曼分布的结果

$$\mathrm{e}^{-\alpha}=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{1}{g}$$

代入而得

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1\pm\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{8.2.8}$$

或

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1\pm\frac{1}{4\sqrt{2}g}n\lambda^3\right] \tag{8.2.8'}$$

上式第一项是根据玻耳兹曼分布得到的内能,第二项是由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能.在弱简并情形下附加内能的数值是小的.不过值得注意,费米气体的附加内能为正而玻色气体的附加内能为负.可以认为,量子统计关联使费米粒子间出现等效的排斥作用,玻色粒子间则出现等效的吸引作用.

## §8.3 玻色-爱因斯坦凝聚

上节讨论了弱简并理想玻色(费米)气体的性质,初步看到了由微观粒子全同性带来的量子统计关联对系统宏观性质的影响.在弱简并的情形下 $n\lambda^3$ 小,影响是微弱的.在本节中我们将会看到,当理想玻色气体的 $n\lambda^3$ 等于或大于 2.612 的临界值时将出现独特的玻色-爱因斯坦凝聚现象.这是爱因斯坦于 1925 年在理论上首先预言的.

考虑由 $N$ 个全同、近独立的玻色子组成的系统，温度为 $T$、体积为 $V$. 为明确起见，假设粒子的自旋为零. 根据玻色分布，处在能级 $\varepsilon_l$ 的粒子数为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \tag{8.3.1}$$

显然，处在任一能级的粒子数都不能取负值. 从式(8.4.1)可看出，这要求对所有能级 $\varepsilon_l$ 均有 $e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} > 1$. 以 $\varepsilon_0$ 表粒子的最低能级，这个要求也可以表达为

$$\varepsilon_0 > \mu \tag{8.3.2}$$

这就是说，理想玻色气体的化学势必须低于粒子最低能级的能量. 如果取最低能级为能量的零点即 $\varepsilon_0 = 0$，则式(8.3.2)可表为

$$\mu < 0 \tag{8.3.3}$$

化学势 $\mu$ 由公式

$$\frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V} = n \tag{8.3.4}$$

确定为温度 $T$ 及粒子数密度 $n = N/V$ 的函数. 注意 $\varepsilon_l$ 和 $\omega_l$ 都与温度无关，在粒子数密度 $n$ 给定的情形下，温度愈低由式(8.3.4)确定的 $\mu$ 值必然越高($|\mu|$愈小). 如果将式(8.3.4)的求和用积分代替，可将之表达为

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = n^{①} \tag{8.3.5}$$

其中用了式(6.2.17).

化学势既随温度的降低而升高，当温度降到某一临界温度 $T_c$ 时，$\mu$ 将趋于 $-0$. 这时 $e^{-\frac{\mu}{kT_c}}$ 趋于 1. 临界温度 $T_c$ 由下式定出：

---

① 严格来说，该式适用于热力学极限或能级间距远小于 $kT$ 的情形.

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT_c}}-1}=n \tag{8.3.6}$$

令 $x=\varepsilon/kT_c$，式(8.3.6)可表为

$$\frac{2\pi}{h^3}(2mkT_c)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=n \tag{8.3.7}$$

积分(参阅附录 C)

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\times 2.612$$

因此对于给定的粒子数密度 $n$，临界温度 $T_c$ 为

$$T_c=\frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}}\frac{\hbar^2}{mk}(n)^{2/3} \tag{8.3.8}$$

温度低于 $T_c$ 时会出现什么现象呢？前面的讨论指出，温度愈低时 $\mu$ 值愈高，但在任何温度下 $\mu$ 必是负的. 由此可知在 $T<T_c$ 时，$\mu$ 仍趋于 $-0$. 但这时式(8.3.5)左方将小于 $n$，与 $n=\frac{N}{V}$ 为给定的条件矛盾. 产生这个矛盾的原因是，我们用式(8.3.5)的积分代替式(8.3.4)的求和. 由于状态密度中含有因子 $\sqrt{\varepsilon}$，在将式(8.3.4)改写为式(8.3.5)时，$\varepsilon=0$ 的项就被弃掉了. 由式(8.3.4)可以看出，在 $T_c$ 以上 $\mu$ 为负的有限值时，处在能级 $\varepsilon=0$ 的粒子数与总粒子数相比是一个小量，用积分代替求和引起的误差是可以忽略的；但在 $T_c$ 以下 $\mu$ 趋于 $-0$ 时，处在能级 $\varepsilon=0$ 的粒子数将是很大的数值，不能忽略. 因此在 $T<T_c$ 时，应将式(8.3.5)改写为

$$n_0(T)+\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}=n \tag{8.3.9}$$

其中第一项 $n_0(T)$ 是温度为 $T$ 时处在能级 $\varepsilon=0$ 的粒子数密度，第二项是处在激发能级 $\varepsilon>0$ 的粒子数密度 $n_{\varepsilon>0}$. 在第二项中已取极限 $\mu\to -0$.

首先计算式(8.3.9)的第二项. 令 $x=\varepsilon/kT$，并将式(8.3.7)

代入，得

$$
\begin{aligned}
n_{\varepsilon>0} &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1} \\
&= \frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x}-1} \\
&= n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}
\end{aligned}
\tag{8.3.10}
$$

将式(8.3.10)代入式(8.3.9)可得，温度为 $T$ 时处在最低能级 $\varepsilon=0$ 的粒子数密度为

$$
n_0(T)=n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \tag{8.3.11}
$$

由此可知，在 $T_c$ 以下 $n_0$ 与 $n$ 具有相同的量级，$n_0$ 随温度的变化如图 8.1 所示.

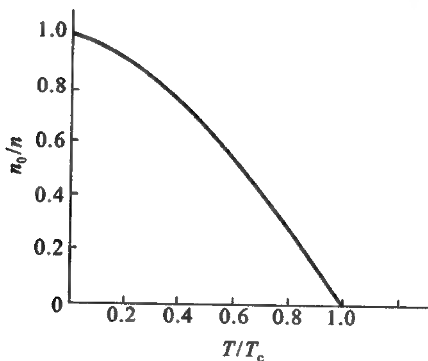



图　8.1

我们知道，在绝对零度下粒子将尽可能占据能量最低的状态. 对于玻色粒子，一个量子态所能容纳的粒子数目不受限制，因此绝对零度下玻色粒子将全部处在 $\varepsilon=0$ 的最低能级. 式(8.3.11)表明，在 $T<T_c$ 时就有宏观量级的粒子在能级 $\varepsilon=0$ 凝聚. 这一现象称为玻色－爱因斯坦凝聚，简称玻色凝聚. $T_c$ 称为凝聚温度. 凝聚

在 $\varepsilon_0$ 的粒子集合称为玻色凝聚体.凝聚体不但能量、动量为零,由于凝聚体的微观状态完全确定,熵也为零.凝聚体中粒子的动量既然为零,对压强就没有贡献.

因此在 $T<T_c$ 时理想玻色气体的内能是处在能级 $\varepsilon>0$ 的粒子能量的统计平均值:

$$U=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}-1}$$
$$=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty\frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

其中 $x=\varepsilon/kT$.将积分求出(参阅附录 C),并将式(8.3.8)代入,可得

$$U=0.770NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\tag{8.3.12}$$

定容热容量为

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{5}{2}\frac{U}{T}=1.925Nk\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\tag{8.3.13}$$

式(8.3.13)指出,在 $T<T_c$ 时理想玻色气体的 $C_V$ 与 $T^{3/2}$ 成正比,到 $T=T_c$ 时 $C_V$ 达到极大值 $C_V=1.925Nk$,高温时应趋于经典值 $\frac{3}{2}Nk$.详细的计算表明,$C_V$ 随温度的变化如图 8.2 所示.在 $T=T_c$ 的尖峰处 $C_V$ 连续,但 $C_V$ 对 $T$ 的偏导数存在突变.

在爱因斯坦的理论预言之后,如何在实验室中实现并观察到玻色凝聚现象是人们关注的问题.$^4$He 是玻色子.大气压下 $^4$He 的沸点是 4.2 K.液 $^4$He 在 $T_\lambda=2.17$ K 发生一个相变,称为 $\lambda$ 相变.温度高于 $T_\lambda$ 时 $^4$He 是正常液体,称为 He Ⅰ,温度低于 $T_\lambda$ 时液 $^4$He 具有超流性,称为 He Ⅱ.实验测得在 $T_\lambda$ 附近 $^4$He 的热容量随温度的变化如图 8.3 所示.图 8.3 与图 8.2 的曲线形状类似.如果将 $^4$He 的数据 $m=6.65\times10^{-27}$ kg, $V_m=27.6\times10^{-6}$ m$^3$·mol$^{-1}$ 代入式(8.3.8),可以算得 $T_c=3.13$ K,与 $T_\lambda$ 也接近.因此发现 $^4$He

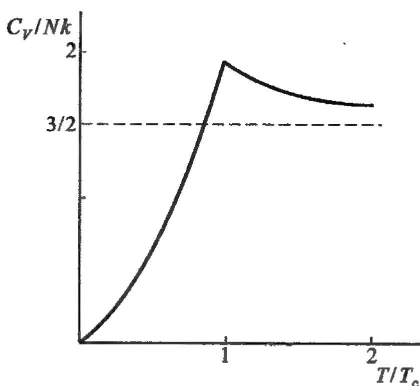



图　8.2

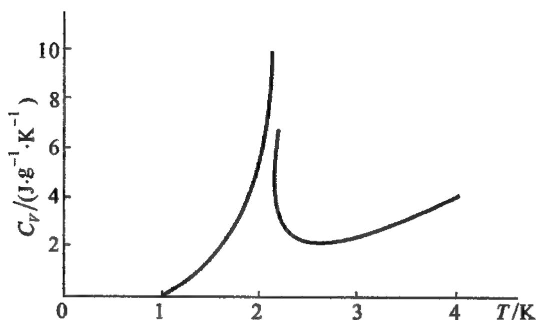



图　8.3

的超流性质后，伦敦在 1938 年就提出$^4$He 的 $\lambda$ 相变可能是一种玻色凝聚，超流与凝聚在 $\varepsilon=0$ 的玻色凝聚体有关. 当然液$^4$He 不是理想玻色系统，其原子之间存在很强的相互作用，使对$^4$He 中玻色凝聚的理论分析及其与实验的比较变得复杂化. 后来弱作用玻色气体凝聚的研究受到人们的重视. 将式(8.3.8)改写为

$$n\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^3 = n\lambda^3 = 2.612 \tag{8.3.14}$$

满足上式时原子的热波长与平均间距具有相同的量级,量子统计关联起着决定性的作用.式(8.3.14)是理想玻色气体出现凝聚的临界条件.出现凝聚体的条件则为

$$n\lambda^3 \geqslant 2.612 \tag{8.3.15}$$

由此可知,可以通过降低温度和增加气体粒子数密度的方法来实现玻色凝聚.80年代以来,激光冷却、磁光陷阱和蒸发冷却技术有了突破性的进展(参看§10.5),终于在1995年实现了碱金属 $^{87}$Rb、$^{23}$Na 和 $^{7}$Li 蒸气的玻色凝聚①.$^{87}$Rb 的玻色凝聚是在170 nK观察到的.凝聚体的原子密度为 $2.6\times10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$,原子数目约 $10^3$ 个.$^{23}$Na 在 2 μK 观察到,原子密度为 $10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$,原子数目达 $5\times10^5$ 个.$^{7}$Li 在400 nK 观察到,原子密度为 $10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$,原子数目约 $10^3$ 个.其后,更观察到两块凝聚体重叠时显示的物质波干涉条纹,说明凝聚体原子是长程相关和相干的②.这些进展开创了一个新的物理研究领域③.

约束在磁光陷阱中的原子在三维谐振势内运动.陷阱中原子气体玻色凝聚的临界温度及凝聚原子密度随温度的关系请参看习题8.5和8.6.

# §8.4 光子气体

前面两节讨论了弱简并理想玻色气体的特性和 $n\lambda^3 \geqslant 2.612$ 时理想玻色气体出现的凝聚现象,所讨论的系统具有确定的粒子数.本节从粒子的观点根据玻色分布讨论平衡辐射问题.在平衡辐射中光子数是不守恒的.这是玻色统计的重要应用.

---

① Anderson, M. H. et al, *Science* 269, 198 (1995); Davis, K. B. et al, *Phys. Rev. Lett* 75, 3969(1995); Brad ley, C. C., *ibid* 75, 1687(1995), 78, 985(1997).

② Andrews, M. R. et al, *Science* 275, 637(1997).

③ Dalfovo, F. et al, *Rev. Mod. Phys.* 71, 463(1999); Parkins, A. S. and walls, D. F., *Phys. Rept.* 303. 1. (1998).

在第二章曾根据热力学理论论证过，平衡辐射的内能密度和内能密度的频率分布只与温度有关，并证明了内能密度与绝对温度的四次方成正比．在§7.4又根据经典统计的能量均分定理讨论过这一问题，所得内能的频率分布在低频范围与实验符合，在高频（紫外）范围与实验不符．更为严重的是，根据能量均分定理有限温度下平衡辐射的内能和热容量是发散的，据此辐射场不可能与其它物体达到热平衡，与实际不符．

根据粒子的观点，可以把空窖内的辐射场看作光子气体．在§7.4讲过，空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加．根据§6.2，具有一定的波矢 $\boldsymbol{k}$ 和圆频率 $\omega$ 的单色平面波与具有一定的动量 $\boldsymbol{p}$ 和能量 $\varepsilon$ 的光子相应．动量 $\boldsymbol{p}$ 与波矢 $\boldsymbol{k}$，能量 $\varepsilon$ 与圆频率 $\omega$ 之间遵从德布罗意关系：

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$$

$$\varepsilon = \hbar\omega \tag{8.4.1}$$

考虑到式(7.4.13)即 $\omega = ck$，得

$$\varepsilon = cp \tag{8.4.2}$$

这是光子的能量动量关系．①

光子是玻色子，达到平衡后遵从玻色分布．由于窖壁不断发射和吸收光子，光子气体中光子数是不守恒的．在导出玻色分布时只存在 $E$ 是常数的条件而不存在 $N$ 是常数的条件，因而只应引进一个拉氏乘子 $\beta$．这样光子气体的统计分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta\varepsilon_l} - 1} \tag{8.4.3}$$

因为 $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$，$\alpha = 0$ 意味着平衡状态下光子气体的化学势为零．

光子的自旋量子数为1．自旋在动量方向的投影可取 $\pm\hbar$ 两

---

① 光子的能量动量关系也可根据相对论的质能关系 $\varepsilon^2 = c^2p^2 + m^2c^4$，并考虑到光子静止质量 $m = 0$ 而得到．

个可能值,相当于左、右圆偏振.根据式(6.2.16),并考虑到光子自旋有两个投影,可知在体积为 $V$ 的空窖内,在 $p$ 到 $p+\mathrm{d}p$ 的动量范围内,光子的量子态数为

$$\frac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{8.4.4}$$

将(8.4.1)和(8.4.2)二式代入上式可得,在体积为 $V$ 的空窖内,在 $\omega$ 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 的圆频率范围内,光子的量子态数为

$$\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{8.4.5}$$

平均光子数为

$$\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{8.4.6}$$

辐射场的内能则为

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\mathrm{d}\omega \tag{8.4.7}$$

上式所给出的辐射场内能按频率的分布与实验结果完全符合.图 8.4 画出不同温度下式(8.4.7)的图形.

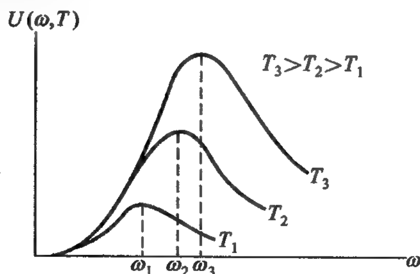



图 8.4

式(8.4.7)称为普朗克公式,是普朗克在1900年得到的,不过推导方法与上述方法不同,在推导该式时普朗克第一次引入了能

量量子化的概念.这是物理概念的革命性飞跃.普朗克公式的建立是量子物理学的起点.

现在讨论普朗克公式在低频和高频范围的极限结果.在$\frac{\hbar\omega}{kT}\ll 1$的低频范围,$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}\approx 1+\frac{\hbar\omega}{kT}$.式(8.4.7)可以近似为

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2kT\mathrm{d}\omega \qquad (8.4.8)$$

式(8.4.8)正是§7.4得到的瑞利－金斯公式.在$\hbar\omega/kT\gg 1$的高频范围,有$e^{\hbar\omega/kT}\gg 1$,可以将式(8.4.7)分母中的$-1$忽略而得

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\hbar\omega^3e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\mathrm{d}\omega \qquad (8.4.9)$$

式(8.4.9)与维恩在1896年所得公式符合.由式(8.4.9)可以看出,当$\hbar\omega/kT\gg 1$时,$U(\omega,T)$随$\omega$的增加而迅速地趋近于零.这意味着,在温度为$T$的平衡辐射中,$\hbar\omega/kT\gg 1$的高频光子是几乎不存在的.我们可以这样理解,温度为$T$时窖壁发射$\hbar\omega\gg kT$的高频光子概率是极小的.

现在再从波动观点来理解普朗克公式的物理图象.如前所述,空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加,具有一定波矢和偏振的单色平面波可以看作辐射场的一个振动自由度,因此辐射场是具有无穷多个振动自由度的力学系统.根据量子理论,一个振动自由度(一个平面波)的能量可能值为

$$\varepsilon_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad n=0,1,2,\cdots$$

由于具有一定圆频率、波矢和偏振的平面波与具有一定能量、动量和自旋投影的光子状态相应,当辐射场某一平面波处在量子数为$n$的状态时,相当于存在状态相应的$n$个光子.玻色分布给出在温度为$T$的平衡状态下$n$的平均值$\bar{n}=1/(e^{\hbar\omega/kT}-1)$.从粒子观点看,$\bar{n}$是平均光子数.从波动观点看,$\bar{n}$是量子数$n$的平均值.这样波动和粒子的图象便统一起来了.对于满足$\hbar\omega\ll kT$的低频自由

度,能级间距 $\hbar\omega$ 远小于$kT$,其能量可看作准连续的变量,经典统计关于一个振动自由度具有平均能量 $kT$ 的结论是适用的. 反之,满足 $\hbar\omega \gg kT$ 的高频自由度则被冻结在 $n=0$ 的基态. 这样经典统计研究平衡辐射问题出现的困难便得到解决.

将式(8.4.7)积分,可求得空窖辐射的内能

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT}-1}d\omega$$

引入变量 $x=\hbar\omega/kT$,上式可化为

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx$$

将积分求出(参阅附录 C),得

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4 \qquad (8.4.10)$$

式(8.4.10)指出,平衡辐射的内能密度与绝对温度的四次方成正比. 这就是热力学得到的斯特藩－玻耳兹曼定律,不过在热力学理论中比例常数要由实验确定,而统计物理理论可求出这比例常数.

根据普朗克公式(8.4.7),辐射场的内能密度随 $\omega$ 的分布有一极大值,以 $\omega_m$ 表示. $\omega_m$ 由下式定出:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{x^3}{e^x-1}\right)=0$$

由此可得

$$3-3e^{-x}=x$$

这个方程可以用图解方法或数值方法解出,其解为

$$x=\frac{\hbar\omega_m}{kT}\approx 2.822 \qquad (8.4.11)$$

式(8.4.11)指出,使辐射场能量取极大的$\frac{\hbar\omega_m}{kT}$值是一定的. 换句话说,$\omega_m$ 与温度成正比. 这结论称为维恩位移定律,是维恩于 1893 年首先由理论导出的.

现在根据§8.1 得到的热力学量的统计表达式推求光子气体

的热力学函数.对于光子气体,巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= -\sum_l \omega_l \ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})\\ &= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})d\omega\end{aligned}$$

引入变量 $x=\frac{\hbar\omega}{kT}$,可将上式表为

$$\ln\Xi = -\frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^3}\int_0^\infty x^2\ln(1-e^{-x})dx \tag{8.4.12}$$

应用分部积分方法:

$$\int_0^\infty x^2\ln(1-e^{-x})dx = \left[\frac{x^3}{3}\ln(1-e^{-x})\right]_0^\infty - \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x-1}$$

上式右方第一项为零,因此

$$\ln \Xi = \frac{V}{3\pi^2 c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x-1}$$

将积分求出(参阅附录 C),得

$$\ln\Xi = \frac{\pi^2 V}{45 c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^3} \tag{8.4.13}$$

求得巨配分函数的对数后,根据式(8.1.6)、(8.1.8)和(8.1.10)即可求出光子气体的内能、压强和熵.

光子气体的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3}T^4 \tag{8.4.14}$$

上式与(8.4.10)一致.光子气体的压强为

$$p = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3\hbar^3}T^4 \tag{8.4.15}$$

比较以上两式,有

$$p = \frac{1}{3}\frac{U}{V} \tag{8.4.16}$$

上式在热力学中是作为实验结果引入的,统计物理可以导出这一关系.值得提及,在习题 7.2 曾用不同的方法得到式(8.4.16)的结

果.光子气体的熵为

$$S = k\left[\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right] = k[\ln\Xi + \beta U]$$

$$= \frac{4}{45}\frac{\pi^2 k^4 V}{c^3 \hbar^3}T^3 V \tag{8.4.17}$$

由此可知,光子气体的熵随 $T\to 0$ 而趋于零,符合热力学第三定律的要求.在§2.6曾导出平衡辐射的通量密度与内能密度的关系:

$$J_u = \frac{c}{4}\frac{U}{V} \tag{2.6.6}$$

根据§7.3讲述的泻流概念可以直接求得光子气体的辐射通量密度(习题8.11):

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^2}T^4 \tag{8.4.18}$$

## §8.5　金属中的自由电子气体

前面讨论了玻色气体,现在转而讨论费米气体的特性.如前所述,当气体满足非简并条件 $e^\alpha \gg 1$ 或 $n\lambda^3 \ll 1$ 时,不论是由玻色子还是费米子组成的气体,都同样遵从玻耳兹曼分布.弱简并的情形初步显示了二者的差异.本节以金属中的自由电子气体为例,讨论强简并 $e^\alpha \ll 1$ 或 $n\lambda^3 \gg 1$ 情形下费米气体的特性.

原子结合成金属后,价电子脱离原子可在整个金属内运动,形成公有电子.失去价电子后的原子成为离子,在空间形成规则的点阵.在初步的近似中人们把公有电子看作在金属内部作自由运动的近独立粒子.金属的高导电率和高热导率说明金属中自由电子的存在.但如果将经典统计的能量均分定理应用于自由电子,一个自由电子对金属的热容量将有 $\frac{3}{2}k$ 的贡献,这是与实际不符的.实验发现,除在极低温度下,金属中自由电子的热容量与离子振动的热容量相比较,可以忽略.这是经典统计理论遇到的又一困难.

1928 年索末菲根据费米分布成功地解决了这个问题.

首先说明金属中的自由电子形成强简并的费米气体.以铜为例,铜的密度为 8.9 g·cm$^{-3}$,原子量为 63,如果一个铜原子贡献一个自由电子,则 $n=\frac{8.9}{63}\times N_0=8.5\times10^{28}\ \text{m}^{-3}$.电子的质量为 $9.1\times10^{-31}$ kg,故

$$n\lambda^3=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}=\frac{3.54\times10^7}{T^{3/2}}$$

在 $T=300$ K 时,$n\lambda^3=3\ 400$.这数值很大,说明金属中的自由电子形成强简并的费米气体.

根据费米分布,温度为 $T$ 时处在能量为 $\varepsilon$ 的一个量子态上的平均电子数为

$$f=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \tag{8.5.1}$$

根据式(6.2.13),考虑到电子自旋在其动量方向的投影有两个可能值,在体积 $V$ 内,在 $\varepsilon-\varepsilon+d\varepsilon$ 的能量范围内,电子的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$$

所以在体积 $V$ 内,在 $\varepsilon-\varepsilon+d\varepsilon$ 的能量范围内,平均电子数为

$$\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \tag{8.5.2}$$

在给定电子数 $N$、温度 $T$ 和体积 $V$ 时,化学势 $\mu$ 由下式确定:

$$\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}=N \tag{8.5.3}$$

由上式可知,$\mu$ 是温度 $T$ 和电子密度 $N/V$ 的函数.

现在讨论 $T=0$ K 时电子的分布.以 $\mu(0)$表示 0 K 时电子气体的化学势,由式(8.5.1)知,0 K 时,

$$\begin{aligned} f&=1 \qquad \varepsilon<\mu(0)\\ f&=0 \qquad \varepsilon>\mu(0)\end{aligned} \tag{8.5.4}$$

如图 8.5 所示. 式(8.5.4)的意义是,在 $T=0$ K 时,在 $\varepsilon<\mu(0)$ 的每一量子态上平均电子数为 1,在 $\varepsilon>\mu(0)$ 的每一量子态上平均电子数为零. 这分布可以这样理解:在 0 K 时电子将尽可能占据能量最低的状态,但泡利不相容原理限制每一量子态最多只能容纳一个电子,因此电子从 $\varepsilon=0$ 的状态起依次填充至 $\mu(0)$ 止. $\mu(0)$ 是 0 K 时电子的最大能量,由下式确定:

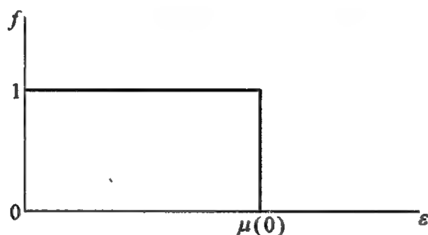



图　8.5

$$\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\mu(0)}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon = N \tag{8.5.5}$$

将上式积分,可解得 $\mu(0)$ 为

$$\mu(0)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{8.5.6}$$

$\mu(0)$ 也常称为费米能级,以 $\varepsilon_F$ 表示. 令 $\varepsilon_F=\dfrac{p_F^2}{2m}$,可得:

$$p_F=(3\pi^2 n)^{1/3}\hbar$$

$p_F$ 是 0 K 时电子的最大动量,称为费米动量. 相应的速率 $v_F=\dfrac{p_F}{m}$ 称为费米速率. 现在对 $\mu(0)$ 的数值作一估计. 由式(8.5.6)知,除质量 $m$ 外,$\mu(0)$ 取决于电子气体的数密度 $n$. 根据前面给出的数据,可以算得铜的 $\mu(0)=1.12\times10^{-18}$ J 或 7.0 eV. 定义费米温度:

$$kT_F=\mu(0)$$

得铜的 $T_F$ 为 $8.2\times10^4$ K,远高于通常考虑的温度,说明 $\mu(0)$ 的

数值是很大的.

0 K 时电子气体的内能为

$$U(0)=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\mu(0)}\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{3N}{5}\mu(0) \qquad (8.5.7)$$

由此可知,0 K 时电子的平均能量为$\frac{3}{5}\mu(0)$.0 K 时电子气体的压强为(习题 7.1)

$$p(0)=\frac{2}{3}\frac{U(0)}{V}=\frac{2}{5}n\mu(0) \qquad (8.5.8)$$

根据前面的数据,可得 0 K 时铜的电子气体的压强为 $3.8\times10^{10}$ Pa.这是一个极大的数值.它是泡利不相容原理和电子气体具有高密度的结果,常称为电子气体的简并压.这巨大的简并压在金属中被电子与离子的静电吸力所补偿.

我们看到,与理想玻色气体在绝对零度下粒子全部处于能量、动量为零的状态且压强为零完全不同,费米气体在绝对零度下具有很高的平均能量、动量,并产生很大的压强.但是,两种气体在绝对零度下的微观状态虽然完全不同,却是完全确定的.由玻耳兹曼关系 $S=k\ln\Omega$ 知,两种气体在绝对零度下熵都为零,符合热力学第三定律的要求.

现在讨论 $T>0$ 时金属中自由电子的分布.由式(8.5.1)知

$$\begin{aligned}
&f>\frac{1}{2} \qquad && \varepsilon<\mu\\
&f=\frac{1}{2} \qquad && \varepsilon=\mu \qquad (8.5.9)\\
&f<\frac{1}{2} \qquad && \varepsilon>\mu
\end{aligned}$$

式(8.5.9)表明,在 $T>0$ 时,在 $\varepsilon<\mu$ 的每一量子态上平均电子数大于 1/2,在 $\varepsilon=\mu$ 的每一量子态上平均电子数为 1/2,在 $\varepsilon>\mu$ 的每一量子态上平均电子数小于 1/2.注意到函数 $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}$ 按指数规律随 $\varepsilon$ 变化,实际上只在 $\mu$ 附近数量级为 $kT$ 的范围内,电子的分

布与 $T=0$ K 时的分布有差异.我们可以这样理解:在 0 K 时电子占据了从 0 到 $\mu(0)$的每一个量子态,温度升高时由于热激发电子有可能跃迁到能量较高的未被占据的状态去.但处在低能态的电子要跃迁到未被占据的状态,必须吸取很大的热运动能量,这是极小可能的.所以绝大多数状态的占据情况实际上并不改变,只在 $\mu$ 附近数量级为 $kT$ 的能量范围内占据情况发生改变,如图 8.6 所示.

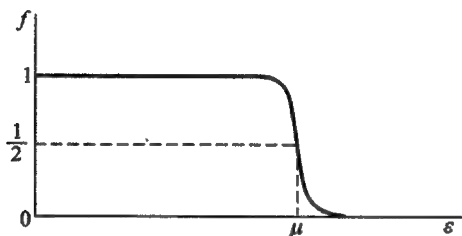



图 8.6

顺便提及,既然在 $kT\ll\mu(0)$ 即 $T\ll T_F$ 的情形下,电子气体的分布与 0 K 时的分布差异不大,$\mu(T)$与 $\mu(0)$是十分接近的[定量关系见式(8.5.17)],在 $kT\ll\mu(0)$的情形下恒有 $e^{-\frac{\mu}{kT}}\ll1$.因此费米气体的强简并条件 $e^{-\frac{\mu}{kT}}\ll1$ 也往往表达为 $T\ll T_F$.

由此可知,只有能量在 $\mu$ 附近、量级为 $kT$ 的范围内的电子对热容量有贡献.根据这一考虑可以粗略估计电子气体的热容量.以 $N_{有效}$ 表示能量在 $\mu$ 附近 $kT$ 范围内对热容量有贡献的有效电子数

$$N_{有效}\approx\frac{kT}{\mu}N$$

将能量均分定理用于有效电子,每一有效电子对热容量的贡献为 $\frac{3}{2}kT$,则金属中自由电子对热容量的贡献为

$$C_V=\frac{3}{2}Nk\left(\frac{kT}{\mu}\right)=\frac{3}{2}Nk\frac{T}{T_F} \tag{8.5.10}$$

前面的数值估计指出，在室温范围 $T/T_F \approx 1/260$. 所以在室温范围，金属中自由电子对热容量的贡献远小于经典理论值. 与离子振动的热容量相比，电子的热容量可以忽略不计.

现在对自由电子气体的热容量进行定量计算. 电子数 $N$ 满足

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \tag{8.5.11}$$

上式确定自由电子气体的化学势. 电子气体的内能 $U$ 为

$$U = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \tag{8.5.12}$$

以上两式的积分都可写成下述形式：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}\mathrm{d}\varepsilon \tag{8.5.13}$$

其中 $\eta(\varepsilon)$分别为 $C\varepsilon^{1/2}$ 和 $C\varepsilon^{3/2}$，常数 $C = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}$.

首先计算积分(8.5.13)式. 作变数变换 $\varepsilon - \mu = kTx$，可将积分(8.5.13)式表为

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{\eta(\mu+kTx)}{\mathrm{e}^x+1}kT\mathrm{d}x \\ &= kT\int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\eta(\mu-kTx)}{\mathrm{e}^{-x}+1}\mathrm{d}x + kT\int_0^\infty \frac{\eta(\mu+kTx)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x \end{aligned}$$

在右方第一项中令

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{-x}+1} = 1 - \frac{1}{\mathrm{e}^x+1}$$

可得

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + kT\int_0^\infty \frac{\eta(\mu+kTx)-\eta(\mu-kTx)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x$$

在上式右方第二项中，已把积分上限都取作∞. 这是因为 $\mu/kT \gg 1$，而且因为被积函数分母中的 $\mathrm{e}^x$ 因子使对积分的贡献主要来自 $x$ 小的范围. 由于后一理由，可以将被积函数的分子展开为 $x$ 的幂

级数,只取到 $x$ 的一次项而得

$$
\begin{aligned}
I &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + 2(kT)^2\eta'(\mu)\int_0^{\infty}\frac{x}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x + \cdots \\
&= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\eta'(\mu) + \cdots
\end{aligned} \tag{8.5.14}
$$

最后一步的积分计算可参阅附录 C.

因此,(8.5.11)和(8.5.12)二式可表为

$$
N = \frac{2}{3}C\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \tag{8.5.15}
$$

$$
U = \frac{2}{5}C\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \tag{8.5.16}
$$

由式(8.5.15)得

$$
\mu = \left(\frac{3N}{2C}\right)^{2/3}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]^{-2/3}
$$

当 $T\to 0$ 时,$\mu = \left(\dfrac{3N}{2C}\right)^{2/3}$. 将 $C$ 代入,正好得到式(8.5.9). 上式右方第二项很小,可以在第二项中用 $kT/\mu(0)$代替 $kT/\mu$ 而得

$$
\begin{aligned}
\mu &= \mu(0)\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right]^{-2/3} \\
&\approx \mu(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right]
\end{aligned} \tag{8.5.17}
$$

将上式代入式(8.5.16),并作相应的近似,可得

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{2}{5}C\mu(0)^{5/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right]^{5/2} \times \left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right] \\
&= \frac{3}{5}N\mu(0)\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right]
\end{aligned} \tag{8.5.18}
$$

式(8.5.18)给出自由电子气体的内能. 由此得电子气体的定容热容量为

$$
C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk\,\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu(0)} = \gamma_0 T \tag{8.5.19}
$$

这结果与前面粗略分析的结果只有系数的差异.

如前所述,在常温范围电子的热容量远小于离子振动的热容

量.但在低温范围,离子振动的热容量按 $T^3$ 随温度而减少(参阅§9.7);电子热容量与 $T$ 成正比,减少比较缓慢.所以,在足够低的温度下电子热容量将大于离子振动的热容量而成为对金属热容量的主要贡献.

计及电子和离子振动的热容量,低温下金属的定容热容量可表为

$$C_V = \gamma T + AT^3 \tag{8.5.20}$$

图 8.7 以 $C_V/T$ 为纵坐标,$T^2$ 为横坐标,画出铜的实测结果①,实验值落在一条直线上,与式(8.5.20)符合.直线与纵坐标的截距给出的 $\gamma$ 值为$(0.688 \pm 0.002)$ mJ·mol$^{-1}$·K$^{-2}$,与根据式(8.5.19)算得的 $\gamma_0 = 0.50$ mJ·mol$^{-1}$·K$^{-2}$ 比较,存在一定差异.

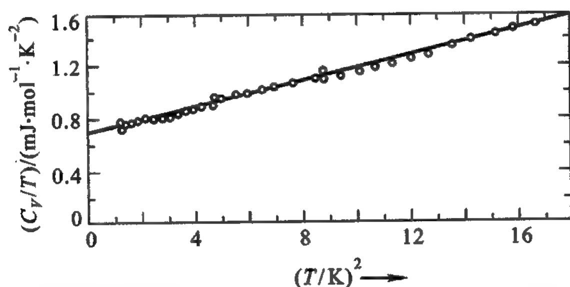



图 8.7

前面的理论将金属的公有电子近似看作在金属内部作自由运动的近独立粒子.我们知道,由于离子在空间排列的周期性,离子在金属中产生一个周期性势场,实际上电子在这周期场中运动,离子的热振动对电子的运动也产生影响,电子之间又存在库仑相互作用,更深入地描述金属中电子的运动相当复杂.我们只对电子间库仑作用的影响作一粗略的介绍.为了分析电子间库仑作用的影

① Corak, W. S. et al, *Phys. Rev*. 98,1699(1955).

响，我们将金属中的正离子用均匀的正电荷背景代替，以保持金属的电中性.由于每一电子都要排斥其他电子，在每一电子周围将出现等效的正电荷，对电子产生屏蔽作用，使电子间的库仑长程作用力变为短程的屏蔽作用力.因此可以将电子近似看作近独立粒子，遵从费米分布.不过这时所说的电子已经不是通常意义下的“裸”电子，而是为正电荷云围绕的一种准粒子，称为准电子.准电子与电子存在一一对应的关系.不过它的质量不再是裸电子的质量 $m$ 而是有效质量 $m^*$.周期场和离子振动对电子运动的影响也可以归结为改变电子的质量.注意式(8.5.19)中的 $\gamma_0$ 与电子质量 $m$ 成正比，将 $m$ 改正为考虑上述各种影响后的有效质量 $m^*$，可以解释 $\gamma$ 与 $\gamma_0$ 的差异.

## §8.6 白 矮 星

恒星的能源来自星体上发生的热核反应.白矮星是比较老的一种恒星，星体上热核反应的燃料——氢已经基本耗尽，星体物质基本上是核聚变的产物——氦.白矮星发出亮度很小的白光，所辐射的能量来自星体缓慢收缩所释放的引力势能.白矮星一般体积很小而密度很大.下面是白矮星的一组典型数据：质量 $m\approx10^{30}$ kg，与太阳的质量大致相同；密度 $\rho\approx10^{10}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，为太阳密度的 $10^7$ 倍；中心温度 $T\approx10^7$ K，与太阳中心温度大致相同.在这样的高温下，氦原子将全部电离.因此，可以将白矮星看作是含有 $N$ 个电子和 $N/2$ 个氦核的系统.以 $m$ 表示电子的质量，$m_\mathrm{p}$ 表示质子(中子)的质量，白矮星的质量 $m_\mathrm{w}$ 为

$$m_\mathrm{w}\approx N(m+2m_\mathrm{p})\approx2Nm_\mathrm{p} \qquad (8.6.1)$$

电子的密度为

$$n=\frac{N}{V}\approx\frac{m_\mathrm{w}/2m_\mathrm{p}}{m_\mathrm{w}/\rho}=\frac{\rho}{2m_\mathrm{p}} \qquad (8.6.2)$$

由此估算白矮星中电子的密度约 $10^{36}\ \mathrm{m^{-3}}$.再由式(8.5.6)得电子

气体的 $\mu(0)$ 为

$$\mu(0)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}\approx 0.5\times 10^{-13}\ \mathrm{J}$$

相应的费米温度 $T_F=\frac{\mu(0)}{k}=3\times 10^9\ \mathrm{K}$，远高于白矮星的温度．因此白矮星上的电子气体是高度简并的，可以近似看作处在绝对零度的理想费米气体．

与电子静止质量相应的能量是

$$\varepsilon_0=mc^2\approx(1\times 10^{-30}\ \mathrm{kg})\times(3\times 10^8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}})^2\approx 1\times 10^{-13}\ \mathrm{J}$$

$\varepsilon_0$ 与 $\mu(0)$ 具有相同的量级，因此相对论效应虽然是显著的，但还不具有压倒的影响．

根据前面的估算，我们可以得到如下的物理图象．白矮星的质量和维系星体的引力主要来自氦核．在氦核的背景上存在高度简并的电子气体．白矮星的存在是电子气体的简并压与引力达到暂态平衡的结果．如果没有电子气体的简并压与引力相抗衡，白矮星的自引力将使它猛烈坍缩．在下面的分析中，我们忽略氦核产生的压强和星体辐射的能量损失．

我们考虑两个极限情况．如果白矮星上的电子气体是非相对论性的，由(8.5.8)和(8.5.6)二式可得电子气体的简并压为

$$p=\frac{2}{5}(3\pi^2)^{3/2}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}\tag{8.6.3}$$

极端相对论情形下电子气体的简并压则为(习题 8.19)

$$p=\frac{1}{4}ch\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}\tag{8.6.4}$$

假设星体是球形的．由于简并压的存在，当星体半径绝热改变 $\mathrm{d}R$ 时，其内能改变为

$$\mathrm{d}E=-p4\pi R^2\mathrm{d}R\tag{8.6.5}$$

另一方面由量纲分析知，白矮星的引力势能可表为以下形式：

$$E_g=-\alpha\frac{Gm_w^2}{R}\tag{8.6.6}$$

其中 $m_w$ 是星体的质量，$G$ 是万有引力常量，$\alpha$ 是量级为 1 的数值系数，取决于星体密度的分布．当星体半径改变 $dR$ 时，引力势能的改变 $dE_g$ 为

$$dE_g = \frac{dE_g}{dR}dR = \alpha\frac{Gm_w^2}{R^2}dR \tag{8.6.7}$$

平衡时(8.6.5)和(8.6.7)两式的能量改变之和为零，故有

$$p = \frac{\alpha}{4\pi}\frac{Gm_w^2}{R^4} \tag{8.6.8}$$

将式(8.6.3)代入式(8.6.8)，注意 $\frac{N}{V} = \rho$ 和 $m_w \approx \rho R^3$，可得在非相对论情形下

$$R \propto m_w^{-\frac{1}{2}} \tag{8.6.9}$$

上式意味着，质量愈大的白矮星半径愈小．将式(8.6.4)代入式(8.6.8)，$\rho$ 和 $R$ 将在方程中消去而得到关于质量的唯一解 $m_{w0}$．这意味着，在极端相对论情形下，仅当白矮星具有 $m_{w0}$ 的质量时，电子气体的简并压与自引力能够达到平衡．如果白矮星的质量小于 $m_{w0}$，电子气体的简并压力大于自引力，星体将膨胀而降低电子的动能，使大多数电子变成非相对论性的．如果星体的质量大于 $m_{w0}$，电子气体的简并压不足以抗衡自引力，星体将坍缩，直至星体的密度变得很高而发生新的过程，例如超新星爆发．所以白矮星存在极限质量 $m_{w0}$．仅质量小于极限质量 $m_{w0}$ 的星体能够成为白矮星．$m_{w0}$ 称为钱德拉塞卡极限．较精确的计算表明，$m_{w0}$ 是太阳质量的 1.44 倍．这一结论为迄今的天文测量所支持．

## §8.7 二维电子气体与量子霍尔效应

20 世纪 60 年代以来，低维物理的研究取得了重大进展．20 世纪 80 年代整数和分数量子霍尔效应的发现是其中最重要的进展

之一.本节对低维强磁场中二维电子气体的特性和整数量子霍尔效应作粗略的介绍.

图 8.8 是金属－氧化物－半导体系统(简称 MOS)的示意图.在金属 Al 和半导体 Si 间施加适当的栅压 $V_g$,半导体 Si 和氧化物 $SiO_2$ 界面处将形成电子导电层,厚度例如为 10 nm.层中电子在垂直于界面的 $z$ 方向运动受到限制具有分立的能级,而在平行于界面的 $xy$ 平面可以自由运动,于是形成二维电子气体.在适当的栅压范围,界面电子密度与栅压成正比,改变栅压可以连续地改变界面电子密度.

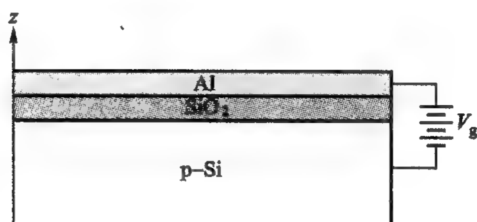



图　8.8

电子在 $xy$ 平面自由运动的能量可表为$\frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2+k_y^2)$,其中 $\hbar k_x$ 和 $\hbar k_y$ 分别是电子在 $x$ 和 $y$ 方向的动量,$m^*$ 是电子的有效质量.由于动量的可能值是准连续的,能量也形成准连续谱(能带).习题 6.3 给出二维自由粒子在单位面积上的状态密度为

$$D(\varepsilon)=\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}\tag{8.7.1}$$

上式未计及自旋,在上式给出的每一个态上,电子自旋可以有两个取向.以 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots$表示电子在 $z$ 方向运动的分立能级.电子的能量可以表为 $\varepsilon_j+\frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2+k_y^2)$.对应于每一个能级 $\varepsilon_j$,电子二维运动的能量形成一个子能带.

$T=0$ 时电子将尽可能占据能量最低的状态，从 $\varepsilon=0$ 的状态起依次填充至费米能级 $\varepsilon_F$ 止. 如果界面电子密度 $n$ 满足下式：

$$n<\frac{m^*}{\pi\hbar^2}(\varepsilon_2-\varepsilon_1) \tag{8.7.2}$$

费米能级 $\varepsilon_F$ 将低于 $\varepsilon_2$，电子只占据最低子带. 这种情形称为量子极限. 在相反的情形下，电子将溢入第二甚至更高的子带.

现在根据半经典理论分析加上沿 $z$ 方向的磁场后电子在 $xy$ 平面上运动状态的变化. 加上垂直方向的磁场 $\mathscr{B}$ 后，由于洛伦兹力的作用，电子将作圆周运动，如图 8.9 所示. 以 $r$ 表示电子运动的圆周半径，$v$ 表示线速度，$\omega_c$ 表示角速度，$v=r\omega_c$. 圆周运动的向心力由洛伦兹力提供；即

$$\mathscr{B}ev=m\frac{v^2}{r} \tag{8.7.3}$$

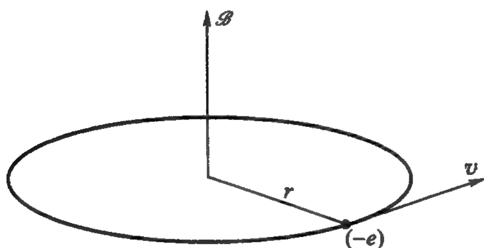



图 8.9

因此得

$$\omega_c=\frac{e\mathscr{B}}{m} \tag{8.7.4}$$

$\omega_c$ 称为回旋共振频率. 玻尔量子化条件

$$\oint p\mathrm{d}q=ih \qquad i=1,2,3,\cdots$$

给出 $mr^2\omega_c=i\hbar$，即圆周半径 $r$ 取量子化值：

$$r^2 = i \frac{\hbar}{m\omega_c} \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{8.7.5}$$

电子的能量包括动能和在磁场中的势能.后者等于 $\mathscr{B}$ 与等效磁矩 $\mu$ 的乘积的负值,即 $-\mu\mathscr{B}$.等效磁矩 $\mu$ 又可表为轨道电流与轨道面积的乘积,即

$$\mu = \frac{(-e)\omega_c}{2\pi}\pi r^2 = \frac{(-e)\omega_c r^2}{2}$$

因此电子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \mathscr{B}\frac{e\omega_c r^2}{2} = mr^2\omega_c^2 \tag{8.7.6}$$

将式(8.7.5)代入,得

$$\varepsilon = i\hbar\omega_c \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{8.7.7}$$

这就是说,加上垂直方向的磁场后,电子平面运动的能量是间距为 $\hbar\omega_c$ 的分立能级,称为朗道能级.以上是根据半经典理论得到的结果.严格的量子力学结果为

$$\varepsilon = \hbar\omega_c\left(i + \frac{1}{2}\right) \quad i = 0,1,2,\cdots \tag{8.7.8}$$

在半经典近似中,$i = 0$ 是没有意义的,而在量子力学的解中,$i = 0$ 给出最低能级.

综上所述,不存在垂直方向的磁场时,二维电子气体的能量是准连续的.在垂直磁场下,能级改组为间距为 $\hbar\omega_c$ 的分立能级.但是量子态的总数是不变的,因此每一个朗道能级所含的量子态数等于原来能谱中在能量间隔 $\hbar\omega_c$ 内的量子态数.这就是说,朗道能级的简并度(单位面积)为

$$\hbar\omega_c \times \frac{m}{2\pi\hbar^2} = \frac{e\mathscr{B}}{h} \tag{8.7.9}$$

图8.10形象地表示存在与不存在磁场时电子能谱的关系.

在介绍量子霍尔效应以前,先简单地介绍一般的霍尔效应.如图8.11所示,设样品中有沿 $x$ 方向的电流,如果在与电流垂直的 $z$ 方向加上磁场,就会引起 $y$ 方向的电势差.这现象称为霍尔效

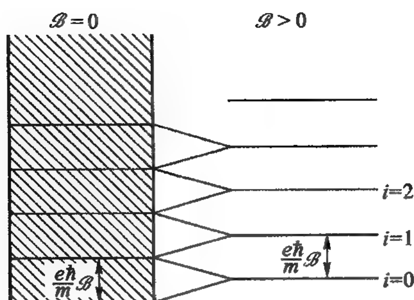



图 8.10

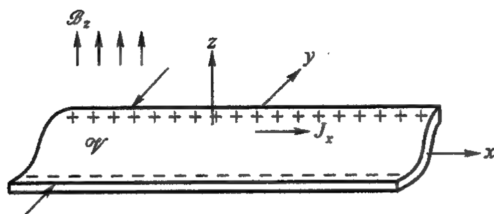



图 8.11

应.下面对霍尔效应作一粗浅的解释.为明确起见,假设载流子是带负电的电子.样品存在沿 $x$ 方向的电流意味着导电电子的平均速度沿 $-x$ 方向.电子在 $z$ 方向的磁场下将受到沿 $-y$ 方向的洛伦兹力的偏转作用而产生横向运动,相当于在原来的电流上加上一个横向电流.这横向电流引起电荷在样品边缘上积聚(如图8.11 所示)而产生沿 $-y$ 方向的电场.当横向电场对电子的作用力与磁场的偏转力相抵消时,就达到定常状态.这时横向电场 $\mathscr{E}_y$ 与磁场 $\mathscr{B}$ 的数值满足以下关系:

$$\mathscr{E}_y = v\mathscr{B} \tag{8.7.10}$$

实验测量的是横向电压 $\mathscr{V}_{\mathrm{H}}$、纵向电流 $I_x$ 和电压降落 $\mathscr{V}_x$. 以

$L_y$ 表样品的宽度，横向电压 $\mathscr{V}_H = \mathscr{E}_y L_y$，称为霍尔电压. 纵向电流 $I_x = J_x L_y$. 考虑到 $J_x = n(-e)(-v)$及式(8.7.10)，即有

$$I_x = \frac{ne}{\mathscr{B}}\mathscr{E}_y L_y = \frac{ne}{\mathscr{B}}\mathscr{V}_H \tag{8.7.11}$$

霍尔电阻定义为

$$\rho_H = \frac{\mathscr{V}_H}{I_x} = \frac{\mathscr{B}}{ne} \tag{8.7.12}$$

由此可知，磁场恒定时霍尔电阻与电子密度成反比；电子密度恒定时霍尔电阻与磁场成正比.

值得强调，式(8.7.12)给出的霍尔电阻与具体样品的尺度无关，测量可以达到很高的精度. 由量纲分析知，这是二维情形的独特特性.

1980 年冯·克利青在测量 $Si-SiO_2$ 界面二维电子气体在低温(1.5 K)强磁场(18 T)下的霍尔效应时发现，磁场保持恒定时霍尔电阻 $\rho_H$ 在与界面电子密度(栅压)成反比的基础上出现一系列具有一定宽度的平台. 平台的霍尔电阻值是量子化的，精确地等于

$$\rho_H = \frac{h}{ie^2}, i = 1, 2, 3, \cdots \tag{8.7.13}$$

与此同时，在霍尔电阻出现平台的栅压区域，存在定常的纵向电流 $I_x$ 而纵向电压降落 $\mathscr{V}_x$ 趋于零. 图 8.12 画出了冯·克列青关于 $\mathscr{V}_H$ 和 $\mathscr{V}_x$ 随栅压 $\mathscr{V}_g$ 变化的原始实验结果(图中 $\mathscr{V}_H$、$\mathscr{V}_x$ 分别记为 $U_H$、$U_x$). 实验中 $I_x$ 维持为 1 μA 的定常值. 上述结果称为整数量子霍尔效应.

整数量子霍尔效应有一个简单的解释. 当电子刚好填满 $i$ 个朗道能级时，由式(8.7.9)知，界面电子的密度 $n = i\frac{e\mathscr{B}}{h}$. 将这结果代入式(8.7.12)刚好得到式(8.7.13)给出的平台量子化值. 与此同时，朗道能级既然是间距为 $\hbar\omega_c$ 的分立能级，在 $kT \ll \hbar\omega_c$ 的情形下，电子不可能取得足够的热激发能量从填满的朗道能级跃迁

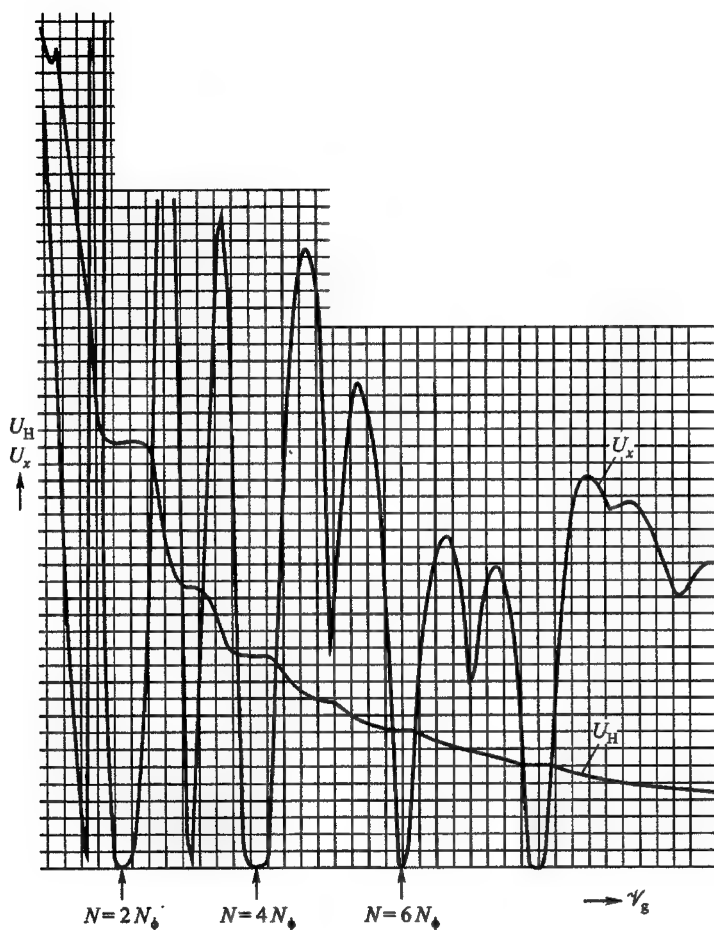



图 8.12

到未被填充的朗道能级去.因此处在填满的朗道能级中量子化轨道的电子可以不受散射地纵向移动,维持定常的电流 $I_x$ 而没有纵向电压降落.不过上述解释未能说明平台为什么具有一定的宽度,即在一定的栅压范围仍然给出精确的量子化霍尔电阻值.上述分

析基于如图 8.13(a)所示的分立的态密度,仅适用于理想的样品.实际样品存在的杂质或缺陷使朗道能级展宽为能带.在杂质浓度不大时,朗道能带不相重叠,即在相邻的朗道能带之间存在能隙.能隙中存在许多杂质束缚电子态.因此实际样品的态密度将如图 8.13(b)所示,其中阴影部分是朗道能带的态密度.需要强调,处在朗道能带中的电子可以在样品内移动,参与导电,而处在束缚电子

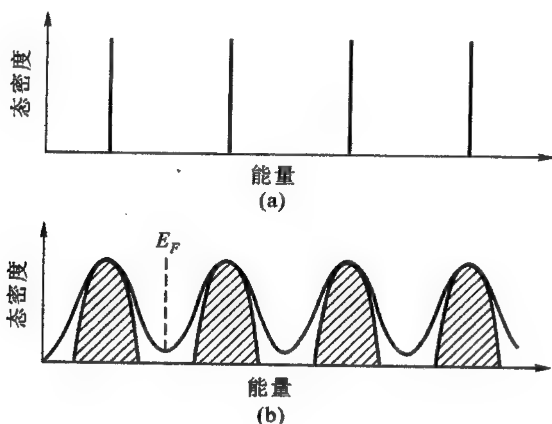



图　8.13

态的电子是定域的,不参与导电.当缓慢增加栅压使电子密度逐渐增加、电子气体的费米能级逐渐上升时,电子首先填充第一个朗道能带中的状态.根据式(8.7.12),这时霍尔电阻随电子密度的增加而下降.当第一个能带已被填满而费米能级随栅压继续上升时,电子在填充第二个朗道能带之前必先填充两能带间能隙中的束缚电子态.由于束缚态电子不参与导电,霍尔电阻不再下降,从而在 $\mathscr{V}_H$ 的曲线中出现平台.直到能隙中的束缚电子态全部填满,电子填充第二个朗道能带时,霍尔电阻又再次下降.这样随着栅压的增加,朗道能带的逐个填充,霍尔电阻出现一系列的平台.在电子未填满

朗道能带时，电子的纵向运动可以被散射(同一朗道能带内的低激发跃迁)，因此样品的纵向电压降落为有限值. 当电子已填满某一个朗道能带而向束缚态填充时，电子的纵向运动将不受散射，使纵向电压降落趋于零. 以上是对整数量子霍尔效应的简单解释. 但是人们不免会问，既然相当数量的电子已填充到不参与导电的束缚态，参与导电的电子数目肯定远小于 $i\frac{e\mathscr{B}}{h}$，为什么霍尔电阻仍十分精确地保持$\frac{h}{ie^2}$的数值呢？实验表明，$\rho_H$ 的平台值与$\frac{h}{ie^2}$的相对误差可小于 $10^{-8}$的量级，而且与样品的材料体系、杂质数目、导电类型(电子或空穴导电)无关，是一个普适的结果. 对此人们提出了一些物理解释，从不同的角度阐明了整数量子霍尔效应的机制.[①]

最后我们顺便提一下分数量子霍尔效应的有关情况. 1982 年崔崎、斯托麦尔等在低温强磁场条件下 GaAs(AlGa)As 异质结界面的二维电子系统观察到霍尔电阻平台 $\rho_H=\frac{h}{ie^2}$中，$i$ 为$\frac{1}{3}$和$\frac{2}{3}$，在平台处纵向电阻趋于零，称为分数量子霍尔效应. 其后更多的实验观察到 $i$ 可为$\frac{4}{3}$、$\frac{5}{3}$、$\frac{1}{5}$、$\frac{2}{5}$、$\frac{3}{5}$、$\frac{4}{5}$、$\frac{2}{7}$、…等有理分数. 分数量子霍尔效应在 Si－MOS 系统也得到证实. 与整数量子霍尔效应相比较，分数量子霍尔效应在具有高迁移率和高纯度的样品中才能观察到. 它的电子状态不能用近独立电子模型描述. 根据劳夫林的理论，在分数量子霍尔效应的情形下，电子形成强关联的不可压缩液体，其中可以产生具有分数电荷的准电子和准空穴.

量子霍尔效应具有丰富的物理内容，引出了一些全新的物理概念. 对量子霍尔效应的研究仍在深入进行.[②]

---

① 郑厚植，《半导体学报》，Vol. 29，No. 1，1(1999).

② Girvin, S. M., *The Quantum Hall Effect: Novel Excit ations and Broken Symmetries*. (Lectures delivered at Ecole d'eté Les Houches, 1998.)

## 习　　题

8.1　试证明,对于理想玻色或费米系统,

$$S = k\ln\Omega$$

8.2　试证明,理想玻色和费米系统的熵可分别表为

$$S_{B.E.} = -k\sum_s [f_s\ln f_s - (1+f_s)\ln(1+f_s)]$$

$$S_{F.D.} = -k\sum_s [f_s\ln f_s + (1-f_s)\ln(1-f_s)]$$

其中 $f_s$ 为量子态 $s$ 上的平均粒子数,$\sum_s$ 对粒子的所有量子态求和.并证明当 $f_s \ll 1$ 时,有

$$S_{B.E.} \approx S_{F.D.} \approx S_{M.B.} = -k\sum_s [f_s\ln f_s - f_s]$$

8.3　求弱简并理想费米(玻色)气体的压强和熵.

提示:$S = \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + S_0(V)$.当 $n\lambda^3 \ll 1$ 时弱简并理想费米(玻色)气体趋于经典理想气体,据此可以确定函数 $S_0(V)$.

(答:

$$p = nkT\left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right]$$

$$S = Nk\left\{\ln\left[\frac{gV}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2^{7/2}}\frac{N}{V}\frac{1}{g}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right\}\Bigg)$$

8.4　试证明,在热力学极限下均匀的二维理想玻色气体不存在玻色凝聚现象.

〔提示:在热力学极限下理想玻色气体的凝聚温度 $T_c$ 由积分

$$\int \frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT_c} - 1} = n$$

确定.对于二维气体上述积分发散,这意味着在有限温度下二维理想玻色气体的化学势不可能趋于 $-0$,因而不存在玻色凝聚现象.〕

8.5　约束在磁光陷阱中的原子,在三维谐振势场 $V = \frac{1}{2}m(\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2 + \omega_z^2z^2)$ 内运动.试证明:$T \leqslant T_c$ 时将有宏观量级的原子凝聚

在能量为 $\varepsilon_0=\frac{\hbar}{2}(\omega_x+\omega_y+\omega_z)$ 的基态. 在 $N\to\infty$、$\bar{\omega}\to 0$、$N\bar{\omega}^3$ 保持有限的热力学极限下,临界温度 $T_c$ 由下式确定:

$$N=1.202\times\left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3$$

其中 $\bar{\omega}=(\omega_x\omega_y\omega_z)^{\frac{1}{3}}$. 凝聚在基态的原子数 $N_0$ 与总原子数 $N$ 之比为

$$\frac{N_0}{N}=1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^3$$

{提示:在 $T\leqslant T_c$ 时原子气体的化学势趋于 $\frac{\hbar}{2}(\omega_x+\omega_y+\omega_z)$. 在热力学极限下临界温度 $T_c$ 由下式确定:

$$N=\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z}{\mathrm{e}^{\hbar(\omega_x n_x+\omega_y n_y+\omega_z n_z)/kT_c}-1}\}$$

8.6　承前 8.5 题,如果 $\omega_z\gg\omega_x,\omega_y$,则在 $kT\ll\hbar\omega_z$ 的情形下,原子在 $z$ 方向的运动冻结在基态作零点振动,于是形成二维原子气体. 试证明 $T\leqslant T_c$ 时原子的二维运动中将有宏观量级的原子凝聚在能量为 $\varepsilon_0=\frac{\hbar}{2}(\omega_y+\omega_z)$ 的基态. 在 $N\to\infty$、$\bar{\omega}\to 0$、$N\bar{\omega}^2$ 保持有限的热力学极限下,临界温度 $T_c$ 由下式确定:

$$N=1.645\left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^2$$

其中 $\bar{\omega}=(\omega_x\omega_y)^{\frac{1}{2}}$. 凝聚在基态的原子数 $N_0$ 与总原子数 $N$ 之比为

$$\frac{N_0}{N}=1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2.$$

8.7　计算温度为 $T$ 时,在体积 $V$ 内光子气体的平均总光子数,并据此估算①温度为 1 000 K 的平衡辐射和②温度为 3 K 的宇宙背景辐射中光子的数密度.

〔答:$\bar{N}/V=2.404\,k^3T^3/\pi^2c^3\hbar^3$;① $2.0\times10^{10}/\mathrm{cm}^3$;② $5.5\times10^2/\mathrm{cm}^3$〕

8.8　试根据普朗克公式求平衡辐射内能密度按波长的分布:

$$u_\lambda\mathrm{d}\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}$$

并据此证明,使辐射内能密度取极大的波长 $\lambda_m$ 满足方程:($x=hc/\lambda_m kT$)

$$5\mathrm{e}^{-x}+x=5$$

这个方程的数值解为 $x=4.9651$.因此

$$\lambda_m T=\frac{hc}{4.9651\,k}$$

$\lambda_m$ 随温度增加向短波方向移动.

8.9　按波长分布太阳辐射能的极大值在 $\lambda\approx 480$ nm 处.假设太阳是黑体,求太阳表面的温度.

〔答:6 000 K〕

8.10　试根据热力学公式 $S=\int\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$ 及光子气体的热容量 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$,求光子气体的熵.

$\left[答: S=\frac{4\pi^2 k^4}{45c^3\hbar^3}T^3V.\right]$

8.11　试计算平衡辐射中单位时间碰到单位面积器壁上的光子所携带的能量,由此即得平衡辐射的通量密度 $J_u$.计算 6 000 K 和 1 000 K 时 $J_u$ 的值.

$\left[答:J_u=\frac{\pi^2 k^4 T^4}{60\hbar^3 c^2}\right]$

8.12　写出二维空间中平衡辐射的普朗克公式.并据此求平均总光子数、内能和辐射通量密度.

[答:普朗克公式:$\frac{A}{\pi c^2}\frac{\omega\mathrm{d}\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$

平均总光子数:$\overline{N}=\frac{\pi A}{6c^2\hbar^2}k^2T^2$

内能:$U=\frac{2.404A}{\pi c^2\hbar^2}k^3T^3$

辐射通量密度:$J_u=\frac{1.202}{\pi^2 c\hbar^2}k^3T^3$]

8.13　室温下某金属中自由电子气体的数密度 $n=6\times10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}$;某半导体中导电电子的数密度为 $n=10^{20}\ \mathrm{m}^{-3}$.试验证这两种电子气体是否为简并气体.

8.14　银的导电电子密度为 $5.9\times10^{28}/\mathrm{m}^3$,试求 0 K 时电子气体的费米能级、费米速率和简并压.

〔答: $\varepsilon_F=5.6$ eV

$v_F = 1.4 \times 10^6\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$

$p = 2.1 \times 10^{10}\,\mathrm{Pa}$]

8.15　试求绝对零度下电子气体中电子的平均速率 $\bar{v}$.

$\left[答: \bar{v} = \frac{3}{4}\frac{p(0)}{m}, p(0)是费米动量.\right]$

8.16　试证明,在绝对零度下自由电子的碰壁数可表为 $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$,其中 $n = N/V$ 是电子的密度,$\bar{v}$ 是平均速率.

8.17　已知声速 $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$[式(1.8.8)],试证明在 0 K 理想费米气体中 $a = v_F/\sqrt{3}$.

8.18　等温压缩系数 $\kappa_T$ 和绝热压缩系数 $\kappa_S$ 的定义分别为 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\times\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 和 $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$[式(2.2.13)],试证明对于 0 K 的理想费米气体,

$$\kappa_T(0) = \kappa_S(0) = \frac{3}{2}\frac{1}{n\mu(0)}.$$

8.19　试求在极端相对论条件下,自由电子气体在 0 K 时的费米能量、内能和简并压.

$\left[答: \mu(0) = \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}ch, U = \frac{3}{4}N\mu(0), p = \frac{1}{4}n\mu(0)\right]$

8.20　假设自由电子在二维平面上运动,面密度为 $n$. 试求 0 K 时二维电子气体的费米能量、内能和简并压.

$\left[答: \mu(0) = \frac{h^2}{4\pi m}n, U = \frac{1}{2}N\mu(0), p = \frac{1}{2}n\mu(0)\right]$

8.21　已知 0 K 时铜的化学势 $\mu(0) = 7.04\ \mathrm{eV}$,试求 300 K 时的一级修正值.

8.22　试根据热力学公式 $S = \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$ 及低温下的热容量,求金属中自由电子气体的熵.

$\left[答: S = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu(0)}\right]$

8.23　试求低温下金属中自由电子气体的巨配分函数的对数,从而求电

子气体的压强、内能和熵.

〔提示:积分

$$\begin{aligned}&\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d\varepsilon\\&=\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon})\Big|_0^{\infty}-\frac{2}{3}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon\\&=-\frac{2}{3}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon\end{aligned}$$

答: $\ln\Xi=\frac{16\pi V}{15h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8\alpha^2}\right)$〕

8.24　关于原子核半径 $R$ 的经验公式给出

$$R\doteq(1.3\times10^{-15}\text{ m})\cdot A^{1/3}$$

式中 $A$ 是原子核所含核子数.假设质子数和中子数相等,均为 $A/2$,试计算二者在核内的密度 $n$.如果将核内的质子和中子看作简并费米气体,试求二者的 $\mu(0)$ 以及核子在核内的平均动能.核子质量 $m_u=1.67\times10^{-27}$ kg.

〔答: $n=0.05\times10^{45}/\text{m}^3$, $\mu(0)\approx0.43\times10^{-11}$ J≈27 MeV〕

8.25　$^3$He 原子是费米子,其自旋为 $\frac{1}{2}$.在液 $^3$He 中原子有很强的相互作用.根据朗道的理论,可以将液 $^3$He 的低激发态看作是由与原子数目相同的 $^3$He 准粒子构成的弱作用费米气体(参看 §9.7).已知液 $^3$He 的密度为 81 kg·m$^{-3}$,在 0.1 K 以下的定容热容量为 $C_V=2.89\ NkT$.试估算 $^3$He 准粒子的有效质量 $m^*$.

〔答: $m^*\approx3m$ ($m$ 是 $^3$He 原子的质量)〕

# 第九章　系综理论

## §9.1　相空间　刘维尔定理

前面讲述的最概然分布方法只能处理由近独立粒子组成的系统.如果在所研究的问题中必须计及粒子之间的相互作用,系统的能量表达式包含粒子间相互作用的势能,就不能用前面讲述的最概然分布方法处理.本章讲述平衡态统计物理的普遍理论——系综理论.应用系综理论可以研究互作用粒子组成的系统.

首先说明怎样描述系统的微观(力学)运动状态.当粒子间的相互作用不能忽略时,应把系统当作一个整体考虑.先讨论经典描述.以 $f$ 表示整个系统的自由度.假设系统由 $N$ 个全同粒子组成,粒子的自由度为 $r$,则系统的自由度为 $f=Nr$.如果系统包含多种粒子,第 $i$ 种粒子的自由度为 $r_i$,粒子数为 $N_i$,则系统的自由度为 $f=\sum\limits_i N_i r_i$.根据经典力学,系统在任一时刻的微观运动状态由 $f$ 个广义坐标 $q_1,q_2,\cdots,q_f$ 及与其共轭的 $f$ 个广义动量 $p_1,p_2,\cdots,p_f$ 在该时刻的数值确定.以 $q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f$ 共 $2f$ 个变量为直角坐标构成一个 $2f$ 维空间,称为相空间或 $\Gamma$ 空间.系统在某一时刻的运动状态 $q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f$ 可用相空间中的一点表示,称为系统运动状态的代表点.

系统的运动状态随时间而变,遵从哈密顿正则方程:

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}\quad i=1,2,\cdots,f \tag{9.1.1}$$

其中 $H$ 是系统的哈密顿量.对于孤立系统,哈密顿量就是它的能

量,包括粒子的动能、粒子相互作用的势能和粒子在保守力场中的势能.它是 $q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f$ 的函数,当存在外场时还是外场参量的函数,但不是时间 $t$ 的显函数.当系统的运动状态随时间变化时,代表点相应地在相空间中移动,其轨道由式(9.1.1)确定.由于轨道的运动方向完全由 $\dot{q}_i$ 和 $\dot{p}_i$ 确定,而哈密顿量和它的微商又是单值函数,故根据式(9.1.1),经过相空间任何一点轨道只能有一条.系统从某一初态出发,代表点在相空间的轨道或者是一条封闭曲线,或者是一条自身永不相交的曲线.当系统从不同的初态出发,代表点沿相空间中不同的轨道运动时,不同的轨道也互不相交.

由于孤立系统的能量 $E$ 不随时间改变,系统的广义坐标和动量必然满足条件:

$$H(q_1,\cdots,q_s;p_1,\cdots,p_s)=E \tag{9.1.2}$$

式(9.1.2)确定相空间中的一个曲面,称为能量曲面.孤立系统运动状态的代表点一定位于能量曲面之上.

设想大量结构完全相同的系统,各自从其初态出发独立地沿着正则方程(9.1.1)所规定的轨道运动.这些系统的运动状态的代表点将在相空间中形成一个分布.以

$$\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_f$$

表示相空间中的一个体积元.以

$$\rho(q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f;t)\mathrm{d}\Omega \tag{9.1.3}$$

表示在时刻 $t$,运动状态在 $\mathrm{d}\Omega$ 内的代表点数.将式(9.1.3)对整个相空间积分,得

$$\int\rho(q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f;t)\mathrm{d}\Omega=\mathcal{N} \tag{9.1.4}$$

$\mathcal{N}$ 是所设想的系统的总数,是不随时间改变的常量.

现在考虑代表点密度 $\rho$ 随时间 $t$ 的变化.当时间由 $t$ 变到 $t+\mathrm{d}t$ 时,在 $q_i$、$p_i$ 处的代表点将运动到 $q_i+\dot{q}_i\mathrm{d}t$, $p_i+\dot{p}_i\mathrm{d}t$ 处.在后一处的密度是

$$\rho(q_1+\dot{q}_1\mathrm{d}t,\cdots,p_f+\dot{p}_f\mathrm{d}t,t+\mathrm{d}t)=\rho+\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t$$

其中

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right] \tag{9.1.5}$$

现在要证明

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0 \tag{9.1.6}$$

为了证明式(9.1.6),考虑相空间中一个固定的体积元

$$\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_f$$

这体积元是以下述 $2f$ 对平面为边界构成的：

$$q_i,q_i+\mathrm{d}q_i;p_i,p_i+\mathrm{d}p_i(i=1,2,\cdots,f)$$

在时刻 $t$,在 $\mathrm{d}\Omega$ 内的代表点数为 $\rho\mathrm{d}\Omega$.经过时间 $\mathrm{d}t$ 之后,有些代表点走出了这个体积元,另有些代表点走进了这个体积元,使得在这个固定的体积元中的代表点数变为 $\left(\rho+\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\Omega$.两者相减得经 $\mathrm{d}t$ 时间后,$\mathrm{d}\Omega$ 内代表点数的增加为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega \tag{9.1.7}$$

代表点需要通过这 $2f$ 对边界平面才能进入或走出体积元 $\mathrm{d}\Omega$.现在计算通过平面 $q_i$ 进入 $\mathrm{d}\Omega$ 的代表点数.$\mathrm{d}\Omega$ 在平面 $q_i$ 上的边界面积为

$$\mathrm{d}A=\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{i-1}\mathrm{d}q_{i+1}\cdots\mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_f$$

在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $\mathrm{d}A$ 进入 $\mathrm{d}\Omega$ 的代表点必须位于以 $\mathrm{d}A$ 为底、以 $\dot{q}_i\mathrm{d}t$ 为高的柱体内.柱体内的代表点数是

$$\rho\dot{q}_i\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

同样,在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过平面 $q_i+\mathrm{d}q_i$ 走出 $\mathrm{d}\Omega$ 的代表点数为

$$(\rho\dot{q}_i)_{q_i+\mathrm{d}q_i}\mathrm{d}t\mathrm{d}A=\left[(\rho\dot{q}_i)_{q_i}+\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho\dot{q}_i)\mathrm{d}q_i\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

两式相减,得到通过一对平面 $q_i$ 及 $q_i+\mathrm{d}q_i$ 净进入 $\mathrm{d}\Omega$ 的代表点

数为

$$-\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho\dot{q}_i)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}t\mathrm{d}A=-\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho\dot{q}_i)\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega$$

由类似的讨论可得,在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过一对平面 $p_i$ 和 $p_i+\mathrm{d}p_i$ 净进入 $\mathrm{d}\Omega$ 的代表点数为

$$-\frac{\partial}{\partial p_i}(\rho\dot{p}_i)\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega$$

将上面两个式子相加并对 $i$ 求和,即得在 $\mathrm{d}t$ 时间内由于代表点的运动穿过 $\mathrm{d}\Omega$ 的边界而进入 $\mathrm{d}\Omega$ 的净增加数. 这个数应等于式(9.1.7). 因此

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega=-\sum_i\left[\frac{\partial(\rho\dot{q}_i)}{\partial q_i}+\frac{\partial(\rho\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega$$

消去 $\mathrm{d}t\mathrm{d}\Omega$,得

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial(\rho\dot{q}_i)}{\partial q_i}+\frac{\partial(\rho\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right]=0 \tag{9.1.8}$$

由正则方程(9.1.1),有

$$\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}+\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}=0\quad(i=1,2,\cdots,f)$$

因此得

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]=0 \tag{9.1.9}$$

代入式(9.1.5)即得

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0 \tag{9.1.6}$$

式(9.1.6)表明,如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动,其邻域的代表点密度是不随时间改变的常数. 式(9.1.6)称为刘维尔定理.

将正则方程(9.1.1)代入式(9.1.9)可得

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\sum_i\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right] \tag{9.1.10}$$

这是刘维尔定理的另一数学表达式.由式(9.1.10)可看出,如果 $\rho$ 仅是哈密顿量 $H$(即能量 $E$)的函数,式(9.1.10)的右方等于零,因而 $\frac{\partial \rho}{\partial t}=0$.

值得指出,式(9.1.9)对于变换 $t \to -t$ 保持不变,说明刘维尔定理是可逆的.刘维尔定理完全是力学规律的结果,其中并未引入任何统计的概念.

本课程是在量子力学课程之前学习的,不可能详细介绍计及粒子相互作用时系统微观运动状态的量子描述.我们只给出一种形式的描述,用指标 $s$ 标志系统的微观运动状态,$s=1,2,\cdots$.不过要注意,根据微观粒子全同性原理,将任意两个全同粒子加以交换,系统的微观运动状态是不变的.根据量子力学可以证明量子刘维尔方程,就不讨论了.

## §9.2　微正则分布

上节讨论了系统微观(力学)运动状态的描述及其随时间的变化.统计物理学研究系统在给定宏观条件下的宏观性质.例如,如果研究的是一个孤立系统,给定的宏观条件就是具有确定的粒子数 $N$、体积 $V$ 和能量 $E$.

实际上系统通过其表面分子不可避免地与外界发生作用,使孤立系统的能量不具有确定的数值 $E$ 而是在 $E$ 附近的一个狭窄的范围内,或者说在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 之间.对于宏观系统,表面分子数远小于总分子数,因此系统与外界的相互作用是弱的,$|\Delta E|/E \ll 1$.然而这微弱的相互作用对系统微观状态的变化却产生巨大的影响.系统从某一初态出发沿正则方程确定的轨道运动,经过一定的时间后,外界的作用使系统跃迁到 $E$ 到 $E+\Delta E$ 内的另一状态而沿正则方程确定的另一轨道运动.这样的过程不断发生,使系统的微观状态发生极其复杂的变化.这样,在给定的宏观条件下,我

们不可能肯定系统在某一时刻一定处在或者一定不处在某个微观状态,而只能确定系统在某一时刻处在各个微观状态的概率.宏观量是相应微观量在一切可能的满足给定宏观条件的微观状态上的平均值.

在经典理论中,可能的微观运动状态在相空间构成一个连续分布.以 $\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_f$ 表示相空间的一个体积元.在时刻 $t$ 系统的微观状态处在 $\mathrm{d}\Omega$ 内的概率可以表为

$$\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega \tag{9.2.1}$$

式中为书写简便起见将 $q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f$ 简记为 $q$、$p$. $\rho(q,p,t)$称为分布函数,满足规一化条件:

$$\int\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega=1 \tag{9.2.2}$$

表示微观状态处在相空间各区域的概率总和为 1①.当微观状态处在 $\mathrm{d}\Omega$ 范围时,微观量 $B$ 的数值为$B(q,p)$.微观量 $B$ 在一切可能的微观状态上的平均值为

$$\overline{B}(t)=\int B(q,p)\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega \tag{9.2.3}$$

$\overline{B}(t)$就是与微观量 $B$ 相应的宏观物理量.

为了形象地表达式(9.2.3)所给出的统计平均值,设想有大量结构完全相同的系统,处在相同的给定的宏观条件下.我们把这大量系统的集合称为统计系综.可以想见,在统计系综所包含的大量系统中,在时刻 $t$ 运动状态处在 $\mathrm{d}\Omega$ 范围内的系统数将与 $\rho(q,p,t)$成正比.如果在时刻 $t$,从统计系综中任意选取一个系统,这个系统的状态处在 $\mathrm{d}\Omega$ 范围的概率为 $\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega$.这样,式(9.2.3)可以理解为微观量 $B$ 在统计系综上的平均值,称为系综平均值.同样地在量子理论中,在给定的宏观条件下,系统可能的微观状态也是大量的.以指标 $s=1,2,\cdots$标志系统各个可能的微

---

① 式(9.2.1)引入的 $\rho$ 与式(9.1.3)引入的 $\rho$ 差一个规一化因子 $A$.

观状态,用 $\rho_s(t)$表示在时刻 $t$ 系统处在状态 $s$ 的概率. $\rho_s(t)$称为分布函数,满足规一化条件:

$$\sum_s \rho_s(t)=1 \tag{9.2.4}$$

以 $B_s$ 表示微观量 $B$ 在量子态 $s$ 上的数值,微观量 $B$ 在一切可能的微观状态上的平均值为

$$\bar{B}(t)=\sum_s \rho_s(t)B_s \tag{9.2.5}$$

$\bar{B}(t)$是与微观量 $B$ 相应的宏观物理量.

式(9.2.3)和(9.2.5)给出宏观量与微观量的关系.要具体地根据式(9.2.3)或(9.2.5)求宏观量,必须知道系综分布函数 $\rho$.确定分布函数 $\rho$ 是系综理论的根本问题.

现在讨论处在平衡状态的孤立系统的系综分布函数.对于能量在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 之间的孤立系统,它显然不可能处在这能量范围之外的微观状态,但在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 的能量范围内,系统可能的微观状态仍然是大量的,需要确定系统在这些微观状态上的概率分布.平衡状态下系统的宏观量不随时间改变.由式(9.2.3)或(9.2.5)知,$\rho$ 必不显含时间,即$\frac{\partial \rho}{\partial t}=0$.如前所述,由式(9.1.10)可以看出,如果 $\rho$ 是哈密顿量 $H$(即能量 $E$)的函数 $\rho=\rho(H(q,p))$,即有$\frac{\partial \rho}{\partial t}=0$.刘维尔定理(9.1.6)式告诉我们,系统从初态出发沿正则方程确定的轨道运动,概率密度 $\rho$ 是不随时间改变的常数.受外界作用发生跃迁后系统沿 $E$ 到 $E+\Delta E$ 内的另一轨道运动,概率密度 $\rho$ 也是不随时间改变的常数.但是不同轨道的常数概率密度是否相同是刘维尔定理所不能回答的,需要统计的考虑.如果假设 $E$ 到 $E+\Delta E$ 内一切轨道的常数概率密度都相等,则在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 能量范围的所有可能的微观状态上概率密度就都相等,是不随时间改变的常数.这就是等概率原理,也称为微正则分布.

等概率原理是平衡态统计物理的基本假设.它的正确性由它的推论与实际相符而得到肯定.

等概率原理的经典表达式为

$$\rho(q,p)=\text{常数},\quad E\leqslant H(q,p)\leqslant E+\Delta E$$
$$\rho(q,p)=0, H(q,p)<E, E+\Delta E<H(q,p) \tag{9.2.6}$$

等概率原理的量子表达式为

$$\rho_s=\frac{1}{\Omega} \tag{9.2.7}$$

其中 $\Omega$ 表示在 $E$ 到 $E+\Delta E$ 的能量范围内系统可能的微观状态数.由于 $\Omega$ 个状态出现的概率都相等,所以每个状态出现的概率是 $1/\Omega$.

如果把经典统计理解为量子统计的经典极限,对于含有 $N$ 个自由度为 $r$ 的全同粒子的系统,在能量 $E$ 到 $E+\Delta E$ 范围内系统的微观状态数为

$$\Omega=\frac{1}{N!\ h^{Nr}}\int_{E\leqslant H(q,p)\leqslant E+\Delta E}\mathrm{d}\Omega \tag{9.2.8}$$

上式的积分给出相空间中能壳 $E\leqslant H(q,p)\leqslant E+\Delta E$ 的体积.由于系统的一个微观状态相应于相空间中大小为 $h^{Nr}$ 的相格,为了得到微观状态数,应将能壳的体积除以 $h^{Nr}$;根据微观粒子全同性原理,粒子的交换不引起新的微观状态,在式(9.2.8)积分给出的能壳体积中,$N$ 个粒子交换所产生的 $N!$ 个相格实际是系统的同一微观状态;再除以 $N!$ 才得到在能壳 $E$ 到 $E+\Delta E$ 中的微观状态数.如果系统含有多种不同的粒子,第 $i$ 种粒子的自由度为 $r_i$,粒子数为 $N_i$,则应将式(9.2.8)推广为

$$\Omega=\frac{1}{\prod_i N_i!\,h^{N_i r_i}}\int_{E\leqslant H(q,p)\leqslant E+\Delta E}\mathrm{d}\Omega \tag{9.2.9}$$

前面几章讲述的最概然分布理论和本章讲述的系综理论都以等概率原理为基础.不过前者认为宏观量是微观量在最概然分布下的数值,后者则认为宏观量是微观量在给定宏观条件下一切可

能的微观状态上的平均值.显然,如果相对涨落很小,即

$$\frac{\overline{B^2}-(\overline{B})^2}{(\overline{B})^2}\ll 1 \tag{9.2.10}$$

概率分布必然是具有非常陡的极大值的分布函数,微观量的最概然值和平均值是相等的.以后我们将会看到,相对涨落是 $1/N$ 的量级.因此对于宏观系统,两种统计方法得到的统计平均值是相同的.

# §9.3 微正则分布的热力学公式

上节引进了给定 $N$、$E$、$V$ 条件下系统可能的微观状态数 $\Omega(N,E,V)$.本节讨论 $\Omega(N,E,V)$与热力学量的关系和微正则分布的热力学公式.

考虑一个孤立系统 $\mathrm{A}^{(0)}$,它由微弱相互作用的两个系统 $\mathrm{A}_1$ 和 $\mathrm{A}_2$ 构成.以 $\Omega_1(N_1,E_1,V_1)$和 $\Omega_2(N_2,E_2,V_2)$分别表示当 $\mathrm{A}_1$ 和 $\mathrm{A}_2$ 的粒子数、能量和体积分别为 $N_1$、$E_1$、$V_1$ 和 $N_2$、$E_2$、$V_2$ 时各自的微观状态数,这时复合系统 $\mathrm{A}^{(0)}$ 的微观状态数 $\Omega^{(0)}(E_1,E_2)$ 为

$$\Omega^{(0)}(E_1,E_2)=\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \tag{9.3.1}$$

令 $\mathrm{A}_1$ 和 $\mathrm{A}_2$ 进行热接触.假设在热接触中,二者可以交换能量,但不能交换粒子和改变体积,即 $E_1$ 和 $E_2$ 可以改变,但 $N_1$、$V_1$ 和 $N_2$、$V_2$ 不改变.由于 $\mathrm{A}^{(0)}$ 是孤立的,$E_1$ 和 $E_2$ 之和 $E^{(0)}$ 是常量:

$$E_1+E_2=E^{(0)} \tag{9.3.2}$$

将式(9.3.2)代入式(9.3.1),可将 $\mathrm{A}^{(0)}$ 的微观状态数表为

$$\Omega^{(0)}(E_1,E^{(0)}-E_1)=\Omega_1(E_1)\Omega_2(E^{(0)}-E_1) \tag{9.3.3}$$

式(9.3.3)表明,对于给定的 $E^{(0)}$,$\Omega^{(0)}$ 取决于 $E_1$.换句话说,$\Omega^{(0)}$ 取决于能量 $E^{(0)}$ 在 $\mathrm{A}_1$ 和 $\mathrm{A}_2$ 之间的分配.

根据等概率原理,在平衡态下孤立系统一切可能的微观状态

出现的概率都相等.假设当 $E_1=\bar{E}_1$ 时,式(9.3.3)的 $\Omega^{(0)}$ 具有极大值.这意味着 $A_1$ 具有能量 $\bar{E}_1$,$A_2$ 具有能量 $\bar{E}_2=E^{(0)}-\bar{E}_1$ 是一种最概然的能量分配.对于宏观系统,$\Omega^{(0)}$ 的极大值非常陡,其它能量分配出现的概率远小于最概然能量分配出现的概率.可以认为 $\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$ 就是 $A_1$ 和 $A_2$ 在达到热平衡时分别具有的内能.

现在推求确定 $\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$ 的条件.$\Omega^{(0)}$ 的极大应满足条件:

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1}=0$$

将式(9.3.1)代入上式,得

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\Omega_2(E_2)+\Omega_1(E_1)\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1}=0$$

全式用 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E)$ 去除,并注意到 $\partial E_2/\partial E_1=-1$,可得

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}=\left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \tag{9.3.4}$$

上式和式(9.3.2)确定 $A_1$ 和 $A_2$ 达到热平衡时的内能 $\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$.

式(9.3.4)表明,$A_1$ 和 $A_2$ 达到热平衡时,两个系统的 $(\partial \ln \Omega(N,E,V)/\partial E)_{N,V}$ 值必相等.以 $\beta$ 表这个量:

$$\beta=\left(\frac{\partial \ln \Omega(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V} \tag{9.3.5}$$

则热平衡条件可表为

$$\beta_1=\beta_2 \tag{9.3.6}$$

热力学曾经得到类似的结果,两个系统达到热平衡的条件为

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1,V_1}=\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2,V_2} \tag{9.3.7}$$

而

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}=\frac{1}{T} \tag{9.3.8}$$

比较可知,$\beta$ 应与 $1/T$ 成正比.令二者之比为 $1/k$,即有

$$\beta=\frac{1}{kT} \tag{9.3.9}$$

比较(9.3.4)和(9.3.7)二式,得

$$S=k\ln\Omega \tag{9.3.10}$$

式(9.3.10)给出熵与微观状态数的关系,就是熟知的玻耳兹曼关系.不过第七章和第八章得到的关系只能用于近独立粒子组成的系统,现在可以包括粒子存在相互作用的情形.应当注意,上述讨论未涉及系统的具体性质.因此式(9.3.9)和(9.3.10)的关系是普适的.后面将把理论用到理想气体,从而知道 $k$ 就是玻耳兹曼常量.

如果 $A_1$ 和 $A_2$ 之间不仅可以交换能量而且可以改变体积和交换粒子,根据类似的讨论,可得平衡条件为

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}=\left(\frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \tag{9.3.11}$$

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1}=\left(\frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial V_2}\right)_{N_2,E_2} \tag{9.3.12}$$

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1}=\left(\frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} \tag{9.3.13}$$

定义

$$\gamma=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial V}\right)_{N,E} \tag{9.3.14}$$

$$\alpha=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{9.3.15}$$

平衡条件可表为

$$\beta_1=\beta_2,\ \gamma_1=\gamma_2,\ \alpha_1=\alpha_2 \tag{9.3.16}$$

为了确定参量 $\alpha$ 和 $\gamma$ 的物理意义,将 $\ln\Omega$ 的全微分

$$\mathrm{d}\ln\Omega=\beta\mathrm{d}E+\gamma\mathrm{d}V+\alpha\mathrm{d}N$$

与开系的热力学基本方程

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}U}{T}+\frac{p}{T}\mathrm{d}V-\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N$$

加以比较,并考虑到(9.3.9)和(9.3.10)两式,即得

$$\gamma=\frac{p}{kT},\alpha=-\frac{\mu}{kT} \tag{9.3.17}$$

因此,式(9.3.16)与热力学得到的热动平衡条件

$$T_1=T_2,p_1=p_2,\mu_1=\mu_2 \tag{9.3.18}$$

相当.

现在将理论用到经典理想气体而确定常量 $k$ 的数值.对于经典理想气体,$\Omega(N,E,V)$与 $V$ 的关系为

$$\Omega(N,E,V)\propto V^N$$

上式可以这样理解:在经典理想气体中,分子的位置是互不相关的.一个分子出现在空间某一位置的概率与其它分子的位置无关.一个分子处在体积为 $V$ 的容器中,可能的微观状态数与 $V$ 成正比,$N$ 个分子处在体积为 $V$ 的容器中,可能的微观状态数将与 $V^N$ 成正比.因此由(9.3.14)和(9.3.17)二式得

$$\frac{p}{kT}=\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega=\frac{\partial}{\partial V}\ln V^N=\frac{N}{V} \tag{9.3.19}$$

将式(9.3.19)与理想气体的物态方程 $pV=nRT$ 比较,便得 $k=R/N_0$,从而知道 $k$ 就是玻耳兹曼常量.

通过上面的讨论可以知道微正则分布求热力学函数的程序.首先求出微观状态数 $\Omega(N,E,V)$,由此得系统的熵:

$$S(N,E,V)=k\ln\Omega(N,E,V) \tag{9.3.10}$$

由上式原则上可解出 $E=E(S,V,N)$. §2.5 讲过,内能作为 $S$、$V$ 的函数是特性函数.内能的全微分为(将内能记作 $E$ 并注意 $N$ 是常数)

$$\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V \tag{9.3.20}$$

由此得

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N},p=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{9.3.21}$$

如果已知 $E(S,V,N)$,由(9.3.21)的两个方程可得 $S(T,p,N)$

和 $V(T,p,N)$，再代入 $E(S,V,N)$ 即得 $E(T,p,N)$. 这样便将物态方程、内能和熵都表达为 $T$、$p$、$N$ 的函数，从而确定系统的全部平衡性质.

以单原子经典理想气体为例，设气体含有 $N$ 个单原子分子，其哈密顿量为

$$H=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}$$

根据式(9.2.8)，

$$\Omega(E)=\frac{1}{N!\ h^{3N}}\int\limits_{E\leqslant H(q,p)\leqslant E+\Delta E}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

为了求 $\Omega(E)$，首先计算能量≤某一数值 $E$ 的微观状态数 $\Sigma(E)$：

$$\Sigma(E)=\frac{1}{N!\ h^{3N}}\int\limits_{H(q,p)\leqslant E}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

$$=\frac{V^N}{N!\ h^{3N}}\int\limits_{H(q,p)\leqslant E}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

作变数变换 $p_i=\sqrt{2mE}x_i$ 可得

$$\Sigma(E)=K\frac{V^N}{N!\ h^{3N}}(2mE)^{\frac{3N}{2}}\tag{9.3.22}$$

其中

$$K=\int\cdots\cdots\int\limits_{\sum_i x_i^2\leqslant 1}\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{3N}$$

$K$ 是与 $E$ 和 $V$ 无关的常数，等于 $3N$ 维空间中半径为 1 的球体积. 可以证明(见本节末)

$$K=\frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\tag{9.3.23}$$

因此

$$\Sigma(E)=\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N!\ \left(\frac{3N}{2}\right)!}\tag{9.3.24}$$

$E$ 到 $E+\Delta E$ 之间的微观状态数 $\Omega(E)$ 则为

$$\Omega(E)=\frac{\partial \Sigma}{\partial E}\Delta E=\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}\Sigma(E) \tag{9.3.25}$$

将式(9.3.25)代入式(9.3.10),可得理想气体的熵为

$$S=k\ln\Omega=Nk\ln\left[\frac{V}{h^3 N}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}Nk$$
$$+k\left[\ln\left(\frac{3N}{2}\right)+\ln\left(\frac{\Delta E}{E}\right)\right]$$

其中用了近似公式 $\ln m!=m\ln m-m$. 注意到 $\lim\limits_{N\to\infty}\frac{\ln N}{N}=0$,在热力学极限下可以忽略最后一项而得理想气体的熵为

$$S=Nk\ln\left[\frac{V}{h^3 N}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}Nk \tag{9.3.26}$$

上式表明,熵是一个广延量,且能壳的宽度 $\Delta E$ 对熵的数值实际上并无影响. 但如果令 $\Delta E$ 趋于零,将得到熵趋于 $-\infty$ 的不合理结论. 如前所述,具有确定能量的严格的孤立系统在物理上是不合乎实际的.

由上式可解得

$$E(N,S,V)=\frac{3h^2 N^{5/3}}{4\pi m V^{2/3}}e^{\left(\frac{2S}{3Nk}-\frac{5}{3}\right)} \tag{9.3.27}$$

根据式(9.3.27)和(9.3.21)可得

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}=\frac{2}{3}\frac{E}{Nk}$$

即

$$E=\frac{3}{2}NkT$$

及

$$p=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S}=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

两式联立得

$$pV=NkT$$

代回式(9.3.26)得

$$S = Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk$$

这些都是熟知的结果.

用微正则分布求热力学量在数学上很复杂,不便应用.我们在后面将讲述其它的系综分布函数和推求热力学量的方法.

最后证明式(9.3.23).计算积分:

$$\int e^{-\beta E}\frac{dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}}{h^{3N}N!}$$

这个积分的一种算法为

$$\int e^{-\beta E}\frac{dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}}{N!\ h^{3N}}$$

$$= \frac{V^N}{N!\ h^{3N}}\prod_{i=1}^{3N}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_i^2}dp_i$$

$$= \frac{V}{N!\ h^{3N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

另一种算法为

$$\int e^{-\beta E}\frac{dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}}{N!\ h^{3N}} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E}\frac{d\Sigma}{dE}dE$$

将式(9.3.22)代入,得

$$\int e^{-\beta E}\frac{dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}}{N!\ h^{3N}}$$

$$= K\frac{V^N}{N!\ h^{3N}}(2m)^{\frac{3N}{2}}\frac{3N}{2}\int_0^{\infty} e^{-\beta E}E^{\frac{3N}{2}-1}dE$$

$$= K\frac{V^N}{N!\ h^{3N}}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{3N}{2}\right)!$$

令两者相等即得式(9.3.23).

# §9.4 正则分布

§9.2讨论了处在平衡态的孤立系统的分布函数——微正则分布.在实际问题中往往需要研究具有确定粒子数 $N$、体积 $V$ 和温度 $T$ 的系统.本节讨论具有确定的 $N$、$V$、$T$ 值的系统的分布函数.这个分布称为正则分布.

具有确定的 $N$、$V$、$T$ 值的系统可设想为与大热源接触而达到平衡的系统.由于系统与热源间存在热接触,二者可以交换能量,因此系统可能的微观状态可具有不同的能量值.由于热源很大,交换能量不会改变热源的温度.在两者建立平衡以后,系统将与热源具有相同的温度.

系统与热源合起来构成一个复合系统.这复合系统是一个孤立系统,具有确定的能量.假设系统和热源的作用很弱,复合系统的总能量可表为系统的能量和热源的能量 $E_r$ 之和:

$$E + E_r = E^{(0)} \tag{9.4.1}$$

既然热源很大,必有 $E \ll E^{(0)}$.

当系统处在能量为 $E_s$ 的状态 $s$ 时,热源可处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观状态.以 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$表示能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的热源的微观状态数,则当系统处在状态 $s$ 时,复合系统的可能的微观状态数为 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$.复合系统是一个孤立系统,在平衡状态下,它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的.所以系统处在状态 $s$ 的概率 $\rho_s$ 与 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$成正比,即

$$\rho_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \tag{9.4.2}$$

如前所述,$\Omega_r$ 是极大的数,它随 $E$ 的增大而增加得极为迅速.在数学处理上,讨论变化较为缓慢的 $\ln\Omega_r$ 是方便的.由于 $S_r = k\ln\Omega_r$,这相当于讨论热源的熵函数.既然 $E_s/E^{(0)} \ll 1$,可将 $\ln\Omega_r$ 展开为 $E_s$ 的幂级数,只取头两项而得

$$\ln\Omega_r(E^{(0)}-E_s)=\ln\Omega_r(E^{(0)})+\left(\frac{\partial\ln\Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r=E^{(0)}}(-E_s)$$
$$=\ln\Omega_r(E^{(0)})-\beta E_s \tag{9.4.3}$$

根据式(9.3.5)和(9.3.9)

$$\beta=\left(\frac{\partial\ln\Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r=E^{(0)}}=\frac{1}{kT}$$

$T$ 是热源的温度.系统与热源既达到热平衡,$T$ 也就是系统的温度.式(9.4.3)右方第一项对系统来说是一个常量,所以可将式(9.4.2)表为

$$\rho_s\propto e^{-\beta E_s}$$

将 $\rho_s$ 规一化,有

$$\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s} \tag{9.4.4}$$

式(9.4.4)给出具有确定的粒子数 $N$、体积 $V$ 和温度 $T$ 的系统处在微观状态 $s$ 上的概率.式中的 $Z$ 称为配分函数:

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s} \tag{9.4.5}$$

$\sum\limits_s$ 表示对粒子数为 $N$ 和体积为 $V$ 的系统的所有微观状态求和.这里再强调,根据微观粒子的全同性原理,交换任意两个全同粒子并不构成系统的新的微观状态.在对 $s$ 求和时要注意这一点.

注意在式(9.4.4)中,系统处在微观状态 $s$ 的概率只与状态 $s$ 的能量 $E_s$ 有关.如果以 $E_l(l=1,2,\cdots)$表示系统的各个能级,$\Omega_l$ 表示能级 $E_l$ 的简并度,则系统处在能级 $E_l$ 的概率可表为

$$\rho_l=\frac{1}{Z}\Omega_l e^{-\beta E_l} \tag{9.4.6}$$

配分函数 $Z$ 也可表为

$$Z=\sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l} \tag{9.4.7}$$

上式的 $\sum\limits_l$ 表示对粒子数为 $N$ 体积为 $V$ 的系统的所有能级求和.

式(9.4.4)和(9.4.6)是正则分布的量子表达式. 正则分布的经典表达式为

$$\rho(q,p)\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N!\;h^{Nr}}\frac{\mathrm{e}^{-\beta E(q,p)}}{Z}\mathrm{d}\Omega \tag{9.4.8}$$

其中配分函数 $Z$ 为

$$Z=\frac{1}{N!\;h^{Nr}}\int \mathrm{e}^{-\beta E(q,p)}\mathrm{d}\Omega \tag{9.4.9}$$

## §9.5 正则分布的热力学公式

本节讨论正则分布中热力学量的统计表达式和能量的涨落.

正则分布讨论的系统具有确定的 $N$、$V$、$T$($N$、$y$、$\beta$)值,相当于与大热源接触而达到平衡的系统. 由于系统和热源可以交换能量,系统可能的微观状态可具有不同的能量值. 内能是在给定 $N$、$V$、$T$ 的条件下,系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值. 因此

$$\begin{aligned}U&=\bar{E}=\frac{1}{Z}\sum_s E_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}=\frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}\\&=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\end{aligned} \tag{9.5.1}$$

广义力 $Y$ 是$\partial E_s/\partial y$ 的统计平均值:

$$\begin{aligned}Y&=\frac{1}{Z}\sum_s\frac{\partial E_s}{\partial y}\mathrm{e}^{-\beta E_s}=\frac{1}{Z}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}\\&=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z\end{aligned} \tag{9.5.2}$$

其中一个重要的情形是压强:

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z \tag{9.5.3}$$

考虑

$$\beta(\mathrm{d}U-Y\mathrm{d}y)=-\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)+\frac{\partial}{\partial y}\ln Z\mathrm{d}y$$

由式(9.4.5)引入的配分函数 $Z$ 是 $\beta$ 和 $y$ 的函数. $\ln Z$ 的全微分为

$$\mathrm{d}\ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z\mathrm{d}\beta + \frac{\partial}{\partial y}\ln Z\mathrm{d}y$$

所以

$$\beta(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = \mathrm{d}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$

说明 $\beta$ 是 $\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y$ 的积分因子. 与热力学公式

$$\frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y) = \mathrm{d}S$$

比较可得

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$S = k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) \tag{9.5.4}$$

因此,对于给定 $N$、$V$、$T$ 的系统,只要求出配分函数 $Z$,就可以由式(9.5.1)~(9.5.4)求得其基本的热力学函数.

由式(9.5.1)求得的 $\bar{E}$ 是系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值. 当系统处在状态 $s$ 时,其能量为 $E_s$,$E_s$ 与 $\bar{E}$ 的偏差为 $E_s - \bar{E}$. 我们将偏差的平方 $(E_s - \bar{E})^2$ 的平均值 $\overline{(E-\bar{E})^2}$ 称为能量涨落.

$$\begin{aligned}\overline{(E-\bar{E})^2} &= \sum_s \rho_s (E_s - \bar{E})^2 \\ &= \sum \rho_s (E_s^2 - 2\bar{E}E_s + \bar{E}^2) \\ &= \overline{E^2} - (\bar{E})^2\end{aligned} \tag{9.5.5}$$

对于正则分布,

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\sum E_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}}{\sum \mathrm{e}^{-\beta E_s}} = -\frac{\sum\limits_s E_s^2 \mathrm{e}^{-\beta E_s}}{\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}}$$

$$+\frac{\left(\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\right)^2}{\left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right)^2}=-[\overline{E^2}-(\bar{E})^2]$$

所以

$$\overline{(E-\bar{E})^2}=-\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}=kT^2\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}=kT^2C_V \tag{9.5.6}$$

上式将能量的自发涨落与内能随温度的变化率联系起来了. 由于上式左方恒正,定容热容量 $C_V$ 也是恒正的. 在热力学讲过,$C_V$ 恒正是系统的一个平衡稳定条件. 式(9.5.6)从统计物理的角度再次对此给予证明.

能量的相对涨落由下式给出:

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{(\bar{E})^2}=\frac{kT^2C_V}{(\bar{E})^2} \tag{9.5.7}$$

$\bar{E}$ 和 $C_V$ 都是广延量,与粒子数 $N$ 成正比,因此上式与 $N$ 成反比. 对于宏观的系统($N\approx 10^{23}$),能量的相对涨落是极小的.

这个事实说明,与热源接触达到平衡的系统,虽然由于它与热源交换能量而可具有不同的能量值,但对于宏观的系统,其能量 $E$ 与 $\bar{E}$ 有显著偏差的概率是极小的. 这一点可以根据式(9.4.6)加以说明. 系统具有能量 $E$ 的概率 $\rho(E)$ 与 $\Omega(E)e^{-\beta E}$ 成正比. $e^{-\beta E}$ 随 $E$ 的增加而迅速减少,但 $\Omega(E)$ 随 $E$ 的增加而迅速增加,两者的乘积使 $\rho(E)$ 在某一能量值 $\bar{E}$ 处具有尖锐的极大值,如图 9.1 所示. 这个事实告诉我们,正则系综与微正则系综是等价的,用微正则分布和正则分布求得的热力学量实际上相同. 用这两个分布求热力学量实质上相当于选取不同的特性函数,即选取自变量为 $N$、$V$、$S$ 的内能 $U$ 或自变量为 $N$、$V$、$T$ 的自由能 $F$ 为特性函数.

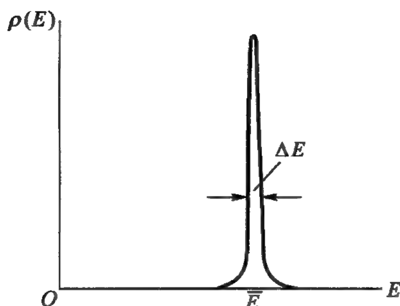



图 9.1

## §9.6 实际气体的物态方程

在§1.3讲过，在低密度下可把气体看作理想气体．随着气体密度的增加，实际气体与理想气体性质的差异将变得显著．从微观看，低密度下可以忽略分子间的相互作用，高密度下则应计及分子间的相互作用，这是实际气体与理想气体的区别所在．系综理论可处理互作用粒子组成的系统．作为最简单的例子，本节讨论实际气体的物态方程．

为简单起见，我们讨论单原子分子的经典气体．设气体含有 $N$ 个分子，气体的能量为

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(r_{ij}) \tag{9.6.1}$$

式中第一项代表分子的动能，第二项代表分子相互作用的势能．我们假设总的互作用能量可表为各分子对的互作用能量之和．第 $i$ 个分子与第 $j$ 个分子的互作用能量 $\phi(r_{ij})$ 只与这两个分子的距离 $r_{ij}$ 有关．在互作用能的求和中，$i$ 和 $j$ 都由 1 到 $N$，但保持 $i<j$，使任意一对分子的互作用能量在求和中都出现且只出现一次．因此互作用能量共包括 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 项．由于 $N$ 很大，可以忽略 $N-1$

与 $N$ 的差别而认为有 $\frac{1}{2}N^2$ 项.

由正则分布求物态方程,需要求配分函数 $Z$:

$$Z=\frac{1}{N!\ h^{3N}}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N} \quad (9.6.2)$$

在式(9.6.2)中,含动量的被积函数可以分离变量、表示为 $3N$ 个函数的乘积,其中一个函数只含一个动量变量.这样对动量的积分便可分解为 $3N$ 个积分的乘积:

$$\prod_i\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}\mathrm{d}p_i=\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

配分函数 $Z$ 可表为

$$Z=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}Q \quad (9.6.3)$$

其中

$$Q=\int\cdots\int\mathrm{e}^{-\beta\sum\limits_{i<j}\phi(r_{ij})}\ \mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N \quad (9.6.4)$$

$Q$ 称为位形积分.位形积分中的被积函数虽然也可表为 $\frac{1}{2}N(N-1)\approx\frac{1}{2}N^2$ 项的乘积,但其中每一项都包含两个分子的坐标,而每一个分子的坐标则出现在乘积的 $N-1$ 项之中.因此式(9.6.4)的积分在数学上是十分复杂的,要采用近似方法.通过这简单例子可以看到统计物理学处理互作用粒子系统所遇到的困难.

定义函数

$$f_{ij}=\mathrm{e}^{-\beta\phi(r_{ij})}-1 \quad (9.6.5)$$

当 $r_{ij}$ 大于分子的互作用力程时,$\phi(r_{ij})=0$,这时 $f_{ij}$ 等于零.分子的互作用力是短程力,力程约为分子直径的三四倍($10^{-10}\sim10^{-9}$ m 的量级).因此函数 $f_{ij}$ 仅在极小的空间范围不等于零.利用函数 $f_{ij}$ 可将位形积分表为

$$Q = \int\cdots\int \prod_{i<j}(1+f_{ij})\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N$$
$$= \int\cdots\int\Big(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots\Big)\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N \tag{9.6.6}$$

如果在上式中只保留第一项,即得 $Q = V^N$,相当于理想气体近似.第二项中的 $f_{12}$ 项,仅当 1、2 两个分子在力程之内积分才不为零.第三项中的 $f_{12}f_{34}$ 项,仅当 1、2 两个分子和 3、4 两个分子分别在力程之内积分才不为零;$f_{12}f_{13}f_{23}$ 项则仅当 1、2、3 三个分子同时在力程之内积分才不为零,等等.图 9.2 画出了上述几项的图形表示,代表互作用的分子集团.在(9.6.6)式的展开称为集团展开.现在引进一个未经证明的假设:在计算位形积分 $Q$ 时,可在上式中保留头两项而略去以后各项.这样就将 $Q$ 简化为

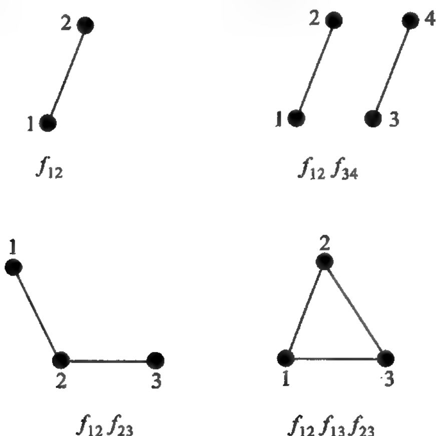



图 9.2

$$Q = \int\cdots\int\Big(1+\sum_{i<j}f_{ij}\Big)\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N \tag{9.6.7}$$

在上式的第二项中,由不同的 $i$ 和 $j$ 构成的 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个积分都

各各相等，都等于

$$\int \cdots \int f_{12} \mathrm{d}\tau_1 \cdots \mathrm{d}\tau_N = V^{N-2} \iint f_{12} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2$$

如前所述，函数 $f_{12}$ 仅当两分子处在力程范围之内才不为零，因此除非第一分子非常靠近器壁，积分 $\int f_{12} \mathrm{d}\tau_2$ 与第一分子的坐标 $\boldsymbol{r}_1$ 无关. 略去上述边界效应，即有

$$\int f_{12} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 = V \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

式中已将 $\boldsymbol{r}_2$ 换为两分子的相对坐标 $\boldsymbol{r}$，于是式(9.6.7)化为

$$\begin{aligned} Q &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= V^N \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right] \end{aligned}$$

取对数，有

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right] \tag{9.6.8}$$

现在我们将上式右方第二项的对数函数作级数展开，在展开中再作一个未经证明的假设，认为 $\frac{N^2}{2V} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 很小，在展开中可只取第一项而得

$$\ln Q = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9.6.9}$$

根据式(9.5.3)，气体的压强为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q$$

由此得

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \left[ 1 - \frac{N}{2V} \int f_{12} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right]$$

或

$$pV = NkT \left[ 1 + \frac{nB}{V} \right] \tag{9.6.10}$$

其中

$$B=-\frac{N_A}{2}\int f_{12}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9.6.11}$$

式(9.6.10)就是实际气体物态方程的近似表式,$B$ 为第二位力系数.

应当说明,在得出式(9.6.7)和式(9.6.9)时所作的两个简化假设是不合理的.不过在准确到第二位力系数的近似下,这两个简化假设所引起的误差刚好相互消去.根据集团展开可以将 $pV/RT$ 展开为 $1/V$ 的级数,其中第二位力系数 $B$ 的表式与式(9.6.11)完全相同[①].

现在讨论第二位力系数 $B$ 与分子互作用势的关系.图 9.3 示意地表示分子的互作用势 $\phi(r)$ 与分子距离 $r$ 的关系.当 $r$ 很小时两分子强烈相斥,$r$ 稍大时两分子间存在微弱的吸力(力程是 $10^{-10}\sim10^{-9}$ m 的量级),$r$ 再大时互作用势为零.1924 年列纳德-琼斯用下述半经验公式表示两分子的互作用势.

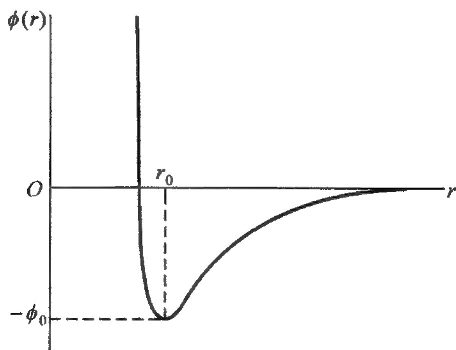



图 9.3

① 参阅:北京大学物理系《量子统计物理学》编写组,《量子统计物理学》,北京大学出版社,1987,§4.1.

$$\phi(r)=\phi_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right] \tag{9.6.12}$$

其中 $\phi_0$ 和 $r_0$ 是两个参量，当两分子的距离为 $r_0$ 时，互作用势取极小值 $-\phi_0$.

为了简化计算，有时采用较为粗略的近似：

$$\phi(r)=+\infty \qquad r<r_0 \tag{9.6.13}$$

$$\phi(r)=-\phi_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6} \qquad r\geqslant r_0$$

图 9.4 是式(9.6.13)的示意图. $r<r_0$ 时，$\phi(r)\to\infty$ 意味着两分子中心的距离不能小于 $r_0$，相当于假设分子是直径为 $r_0$ 的刚球. 当 $r\geqslant r_0$ 时分子间存在吸力. $r=r_0$ 时互作用势为 $-\phi_0$. 互作用势随 $r$ 的增加按 $r^{-6}$ 迅速减少到零.

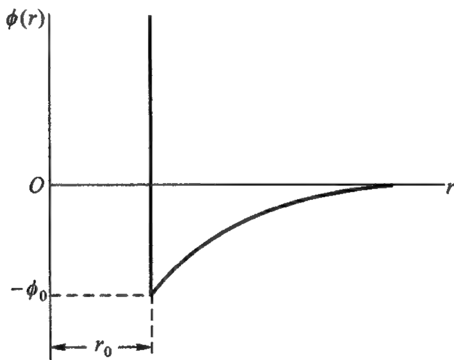



图　9.4

现在根据互作用势(9.6.13)计算第二位力系数 $B$. 用球坐标将式(9.6.11)表为

$$B=-2\pi N_A\int_0^{\infty}\left(e^{-\frac{\phi(r)}{kT}}-1\right)r^2\mathrm{d}r \tag{9.6.14}$$

将式(9.6.13)的 $\phi(r)$ 代入，得

$$B=2\pi N_{\mathrm{A}}\left[\int_{0}^{r_{0}} r^{2}\mathrm{d}r-\int_{r_{0}}^{\infty}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\phi(r)}{kT}}-1\right)r^{2}\mathrm{d}r\right] \tag{9.6.15}$$

如果气体的温度足够高,分子的平均动能将大于其互作用势能,即 $\phi_0/kT\ll1$. 这时在(9.6.15)的第二项中可作近似 $\mathrm{e}^{-\frac{\phi}{kT}}\approx1-\phi/kT$. 式(9.6.15)的积分便等于

$$B=2\pi N_{\mathrm{A}}\left[\frac{r_0^3}{3}-\frac{\phi_0 r_0^3}{3kT}\right]$$

将上式写成

$$B=b-\frac{a}{N_{\mathrm{A}}kT} \tag{9.6.16}$$

其中

$$b=\frac{2\pi}{3}N_{\mathrm{A}}r_0^3$$

$$a=\frac{2\pi}{3}N_{\mathrm{A}}^2\phi_0 r_0^3 \tag{9.6.17}$$

代入式(9.6.10)得

$$pV=NkT\left(1+\frac{nb}{V}\right)-\frac{n^2a}{V}$$

由于 $nb/V\ll1$,取近似 $1+nb/V=1/(1-nb/V)$,便可将上式表为

$$p=\frac{NkT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

或

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=NkT \tag{9.6.18}$$

式(9.6.18)就是范氏方程.(9.6.17)表明,$b$ 是 1 mol 气体中分子体积的 4 倍,$a$ 与吸引力有关.由上述粗略结果得到的 $a$ 和 $b$ 是与温度无关的常量.实际气体的 $a$ 和 $b$ 值与温度有关.

实验可以测得各种气体在不同温度下第二位力系数的数值,将列纳德-琼斯作用势(9.6.12)代入式(9.6.14)计算第二位力系

数，对其中参量 $\phi_0$ 和 $r_0$ 选取适当的数值，可以得到与实验相当符合的结果．所确定的 $\phi_0$、$r_0$ 值提供了关于分子互作用的知识．例如氩的 $r_0 = 3.82\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，$\phi_0/k = 120\ \mathrm{K}$．

## §9.7 固体的热容量

固体中相邻原子的距离很小（$10^{-10}$ m 的量级），原子间存在很强的相互作用．在这相互作用下，各原子有一定的平衡位置．原子在其平衡位置附近作微振动．设固体有 $N$ 个原子，每个原子有 3 个自由度，则整个固体的自由度为 $3N$．以 $\xi_i$ 表示第 $i$ 个自由度偏离其平衡位置的位移，相应的动量为 $p_{\xi_i}$．系统的动能为 $\sum\limits_{i=1}^{3N} p_{\xi_i}^2/2m$．系统的势能可以展为 $\xi_i$ 的幂级数，准确到二级为

$$\phi = \phi_0 + \sum_i \left(\frac{\partial\phi}{\partial\xi_i}\right)_0 \xi_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\xi_i\partial\xi_j}\right)_0 \xi_i\xi_j$$

$\phi_0$ 是所有的 $\xi_i$ 都等于零，即所有原子都位于其平衡位置时原子间的相互作用能．当所有原子都位于其平衡位置时，各原子将都不受力作用，因此 $(\partial\phi/\partial\xi_i)_0 = 0$．令 $a_{ij} = (\partial^2\phi/\partial\xi_i\partial\xi_j)_0$，系统的能量可表为

$$E = \sum_{i=1}^{3N}\frac{p_{\xi i}^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} a_{ij}\xi_i\xi_j + \phi_0 \qquad (9.7.1)$$

式(9.7.1)是二次型．在高等数学讲过，通过线性变换可将二次型化为平方和．因此，可将各 $\xi_i$ 线性组合为 $q_i\,(i=1,2,\cdots,3N)$ 而使式(9.7.1)化为

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2\right) + \phi_0 \qquad (9.7.2)$$

$q_i$ 称为简正坐标．应当注意，简正坐标 $q_i$ 是将全体原子的坐标加以线性组合而得到的一种集体坐标，与全体原子的坐标都有关．由式(9.7.2)可看出，这 $3N$ 个简正坐标的运动是相互独立的简谐振

动,称为简正振动,其特征频率为 $\omega_i(i=1,2,\cdots,3N)$[①].这样就将强耦合的 $N$ 个原子的微振动变换为 $3N$ 个近独立的简谐振动.在势能 $\phi$ 的展开中,各项的数值随幂次的增加而减少.如果保留展开的三次项,简正振动之间将存在相互作用.

通过§9.6关于实际气体的讨论,可以看到在统计物理学中处理互作用系统的困难.现在将固体中原子的微振动变换为近独立的简正振动,问题便可大为简化.根据量子理论,$3N$ 个简正振动的能量是量子化的:

$$E=\phi_0+\sum_{i=1}^{3N}\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right),n_i=0,1,2,\cdots \tag{9.7.3}$$

式中 $n_i$ 是描述第 $i$ 个简正振动的量子数.根据式(9.4.7)系统的配分函数为

$$\begin{aligned}Z&=\sum_s e^{-\beta E_s}=e^{-\beta\phi_0}\sum_{\{n_i\}}e^{-\beta\sum_i\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)}\\&=e^{-\beta\phi_0}\sum_{\{n_i\}}\prod_i e^{-\beta\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)}\\&=e^{-\beta\phi_0}\prod_i\sum_{n_i=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)}\\&=e^{-\beta\phi_0}\prod_i\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_i}}\end{aligned} \tag{9.7.4}$$

根据式(9.5.1),系统的内能为

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=U_0+\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1} \tag{9.7.5}$$

其中 $U_0=\phi_0+\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{2}$. $\phi_0$ 是负的,其绝对值大于零点能量

---

① $3N$ 个简正坐标中有三个描述整个固体的平移,三个描述整个固体绕其质心的转动.原子间的作用力对这6个自由度不会产生任何作用.因此式(9.7.2)中有六个 $\omega_i$ 为零.由于6远小于 $3N$,我们忽略这一差别.

$\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{2}$,因此 $U_0$ 是负的. $U_0$ 是固体的结合能,式(9.7.5)的第二项是温度为 $T$ 时的热运动能量.

要具体地求出式(9.7.5),需要知道简正振动的频率分布,即简正振动的频谱.最简单的模型是假设 $3N$ 个简正振动的频率都相同.这假设相当于认为原子以相同的频率独立地振动,即在§7.7讲述的爱因斯坦模型.

德拜将固体看作连续弹性媒质,$3N$ 个简正振动是弹性媒质的基本波动.固体上任意的弹性波都可分解为 $3N$ 个简正振动的叠加.固体上传播的弹性波有纵波和横波两种,纵波是膨胀压缩波,横波是扭转波.对一定的波矢 $\boldsymbol{k}$,纵波只有一种振动方式,即在传播方向上的振动;横波有两种振动方式,即在垂直于传播方向的两个相互垂直的方向上的振动.可用波矢和偏振标志 $3N$ 个简正振动.以 $c_l$ 和 $c_t$ 分别表示纵波和横波的传播速度,由波动方程可知二者的圆频率 $\omega$ 和波矢量大小 $k$ 分别满足以下关系:

$$\omega = c_l k,\ \omega = c_t k \tag{9.7.6}$$

仿照在§7.4推导空窖辐射频谱的方法,可得在 $\omega$ 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内简正振动数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\omega^2\mathrm{d}\omega$$

式中 $V$ 是固体的体积.引入符号

$$B = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)$$

可将频谱简记为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = B\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{9.7.7}$$

由于固体只有 $3N$ 个简正振动,必须假设存在一个最大的圆频率 $\omega_D$.令

$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2\mathrm{d}\omega = 3N$$

可得

$$\omega_D^3=\frac{9N}{B} \tag{9.7.8}$$

式(9.7.8)给出 $\omega_D$ 与原子密度 $N/V$ 和弹性波速间的关系.这频谱是德拜在 1912 年提出的,称为德拜频谱,$\omega_D$ 称为德拜频率.

利用德拜频谱,可将式(9.7.5)表为

$$\begin{aligned} U &= U_0+\int_0^{\omega_D} D(\omega)\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}d\omega \\ &= U_0+B\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}d\omega \end{aligned} \tag{9.7.9}$$

引进符号

$$y=\frac{\hbar\omega}{kT},\quad x=\frac{\hbar\omega_D}{kT}=\frac{\theta_D}{T} \tag{9.7.10}$$

$\theta_D$ 称为德拜特征温度,是物质的特征参量.$\theta_D$ 的数值可由热容量的数据定出,也可由弹性波在固体中的传播速度(由固体弹性常数的实验数据推算)求出.表 9.1 列出一些物质由热容量(第一行)和由弹性常数(第二行)得到的 $\theta_D$ 值.

**表 9.1**

| 物　质 | Pb | Ag | Zn | Cu | Al | C | NaCl | KCl | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_D$/K | 88 | 215 | 308 | 345 | 398 | ~1850 | 308 | 233 | ~850 |
| $\theta_D$/K | 73 | 214 | 305 | 332 | 402 | — | 320 | 243 | ~950 |

引进函数

$$\mathscr{D}(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{y^3dy}{e^y-1} \tag{9.7.11}$$

名为德拜函数,可将内能表为

$$U=U_0+3NkT\mathscr{D}(x) \tag{9.7.12}$$

下面只讨论在高温 $T\gg\theta_D$ 和低温 $T\ll\theta_D$ 极限下,内能 $U$ 和定容

热容量 $C_V$ 的近似表达式.

在高温下 $x \ll 1$,在式(9.7.11)的被积函数中可作近似 $e^y - 1 \approx y$,因而

$$\mathscr{D}(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3 \mathrm{d}y}{e^y - 1} \approx \frac{3}{x^3}\int_0^x y^2 \mathrm{d}y = 1$$

因此高温下内能和热容量可近似为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + 3NkT \\ C_V &= 3Nk \end{aligned} \tag{9.7.13}$$

这正是经典统计理论的结果.

在低温下 $x \gg 1$,可将式(9.7.11)积分的上限取为无穷大而有(参阅附录 C)

$$\mathscr{D}(x) \approx \frac{3}{x^3}\int_0^\infty \frac{y^3 \mathrm{d}y}{e^y - 1} = \frac{3}{x^3}\frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

因此在低温下固体的内能和热容量可近似为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + 3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3} \\ C_V &= 3Nk\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \end{aligned} \tag{9.7.14}$$

式(9.7.14)称为德拜 $T^3$ 律.对于非金属固体,式(9.7.14)与实验符合.金属在 3 K 以上也符合 $T^3$ 律,3 K 以下不能忽略自由电子对热容量的贡献,式(9.7.14)只描述固体热容量的原子部分.

德拜将固体近似看作连续弹性媒质,忽略了固体中原子的离散结构.以 $a$ 表示固体中原子的平均距离,对于波长 $\lambda \gg a$ 的简正振动,相邻原子在振动中的位移近似相等,德拜近似与实际情况是接近的.但对于 $\lambda$ 与 $a$ 可以比拟的简正振动,原子在固体中的离散结构便不能忽略,德拜近似与实际情况便有很大的差异.图 9.5 的虚线是德拜频谱,实线是由 X 射线测得的 300 K 下铝的频谱.可以看出,在低频范围二者符合,但在高频范围有显著歧异.不过在讨论热容量时,各简正振动的贡献是叠加的,结果对频谱并不非

常敏感.在低温下,只有低频范围的简正振动被热激发,德拜理论得到的 $T^3$ 律与实验符合得很好.图 9.6 画出了爱因斯坦理论(虚线)、德拜理论(实线)和铜的实验结果(圆圈)以作比较.

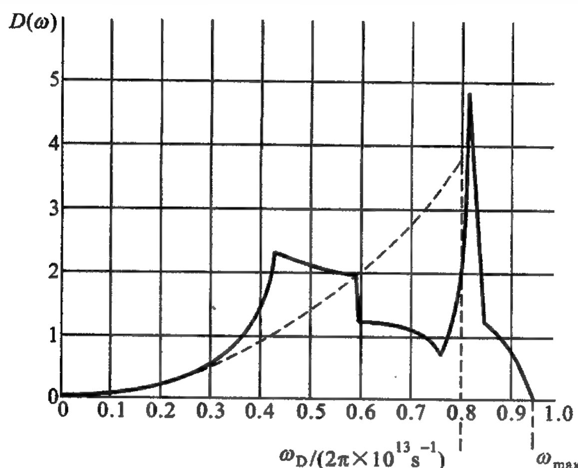



图 9.5

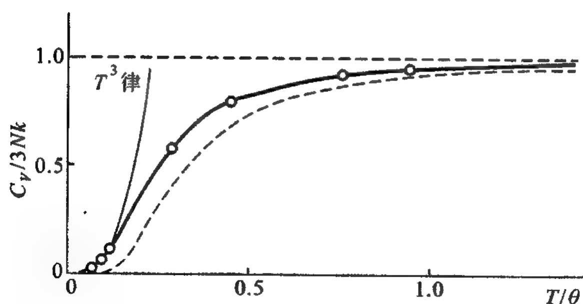



图 9.6

以上从简正振动(波动)的角度讨论了固体中原子的热运动.仿照§8.3 的平衡辐射理论,也可以从粒子的角度进行讨论.式(9.7.3)给出波矢为 $\boldsymbol{k}$,具有某一偏振的简正振动的能量为

$$\varepsilon = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), n = 0,1,2,\cdots$$

能量以 $\hbar\omega$ 为单元,可以把简正振动的能量量子看作一种准粒子,称为声子.声子的准动量和能量为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p} &= \hbar\boldsymbol{k} \\ \varepsilon &= \hbar\omega \end{aligned} \tag{9.7.15}$$

由式(9.7.6)和(9.7.15)可以得到纵波声子和横波声子的能量和准动量的关系:$\varepsilon = c_1 p$ 和 $\varepsilon = c_t p$.具有某一波矢和偏振的简正振动处在量子数为 $n$ 的激发态,相当于产生了具有某一准动量和偏振的 $n$ 个声子.不同的简正振动,具有不同的波矢和偏振,对应于状态不同的声子.由于简正振动的量子数可取零或任意正整数,处在某状态(一定的准动量和偏振)的声子数是任意的,因此声子遵从玻色分布.从微观看平衡态下各简正振动的能量不断变化,相当于各状态的声子不断被产生和消灭,因此声子数不是恒定的.声子气体的化学势为零.温度为 $T$ 时处在能量为 $\hbar\omega$ 的一个状态上平均声子数为 $1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$,其中一个声子的能量为 $\hbar\omega$.因此温度为 $T$ 时固体的内能 $U$ 为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \tag{9.7.16}$$

上式就是(9.7.5)式,不过是从声子的观点根据玻色分布得到的.

以上对固体中原子热运动的讨论是颇有启发性的.组成固体的真实粒子是原子.由于原子间存在很强的相互作用,直接讨论原子的热运动是困难的.将原子的 $3N$ 个振动自由度变换为 $3N$ 个近独立的简谐振动,问题便易于处理.如果进一步把简正振动的激发量子看成一种"元激发"或"准粒子"——声子,便把相互作用的原子系统简化为"准粒子"理想气体,可以用最概然分布的方法处理.

"元激发"或"准粒子"的概念在研究互作用粒子系统时有广泛的应用.用统计物理学方法计算热力学量需要知道系统的能谱.当

粒子间存在相互作用时,系统的能量不能表达为单个粒子的能量之和,直接处理互作用粒子组成的系统十分困难. 因此人们引入了元激发的概念. 在低温下系统处在高激发态的概率很小,可以只考虑低激发态.

在许多场合,可以把系统的低激发态能量表成元激发能量之和:

$$E = E_0 + \sum_p \varepsilon(p) n(p) \tag{9.7.17}$$

式中第一项是系统的基态能量,第二项是激发能量. 式(9.7.17)意味着,激发态相当于产生若干元激发. $\varepsilon(p)$是元激发的能量,$n(p)$是元激发数,$p$ 是标志元激发的量子数,例如动量. 这就是说,处在低激发态的系统可等效地看作某种元激发理想气体,如果知道元激发的能量动量关系,并能确定元激发遵从的是玻色统计还是费米统计,就可以用最概然分布讨论系统在低温下的热力学性质. 本节固体的声子, §9.8 液 HeⅡ 的声子和旋子是玻色统计的例子; §8.5 金属的准电子和习题 8.23 液$^3$He 的$^3$He 准粒子是费米统计的例子.

## §9.8 液$^4$He的性质和朗道超流理论

在自然界中氦有两种稳定的同位素,$^3$He 和$^4$He. $^3$He 的自旋为 $\hbar/2$,是费米子,$^4$He 的自旋为零,是玻色子. 它们在通常压强下直到接近绝对零度仍可保持为液态. 图 9.7 是实验测得的$^4$He 的相图,其突出的特点是液态有两个性质完全不同的相,HeⅠ 和 HeⅡ. HeⅠ 具有通常液体的特性,而 HeⅡ 则具有一系列独特的性质. 沿气液两相平衡曲线降温至 $T_\lambda = 2.17$ K,实验发现原来沸腾的 HeⅠ 突然变得“平静”了,转变为新的相 HeⅡ. 相变温度随压强而略有不同,如图 9.7 所示. HeⅠ—HeⅡ 的转变是一种连续相变,无潜热和体积突变,如果从两侧趋近相变点,比热容以对数形式趋于

无穷，如图 8.3 所示．由于比热容随温度变化的曲线形状酷似希腊字母 $\lambda$，因此称为 $\lambda$ 相变．

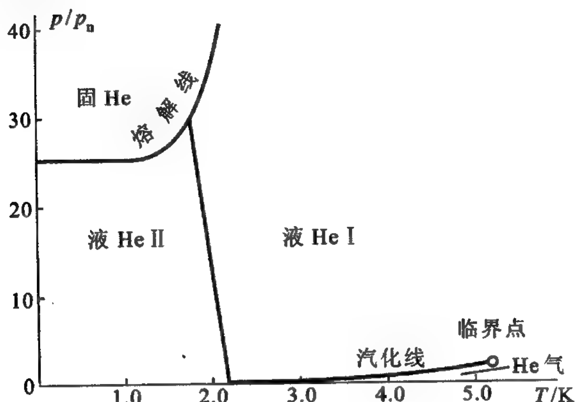



图　9.7

HeⅡ最引人注目的性质是其超流动性．实验发现，HeⅡ可以沿极细的毛细管(管径为 0.1 μm 至 4 μm 的量级)流动而几乎不呈现粘滞性．这是卡皮查在 1937 年观察到的．实验还发现存在一个临界速度 $v_c$(管径愈小 $v_c$ 愈大)，流速在 $v_c$ 以上，超流动性即被破坏．另一方面，如果将细丝悬挂的圆盘浸在 HeⅡ中，让圆盘作扭转振动，盘的运动将受到阻尼．用这方法测得的 HeⅡ的粘滞系数与 HeⅠ的粘滞系数可以比拟，比用毛细管法测得的至少大 $10^6$ 倍．实验还发现，用圆盘法测得的 HeⅡ的粘滞系数强烈地依赖于温度，且随 $T\to 0$ K 而趋于零．

为了解释上述看来似乎自相矛盾的实验事实，蒂萨(1938 年)提出了二流体模型．二流体模型认为，HeⅡ是正常流体和超流体两种成分的混合物．前者具有普通的粘滞系数，密度为 $\rho_n$；后者粘滞系数为零，密度为 $\rho_s$．$\rho_n+\rho_s=\rho$ 是 HeⅡ的密度．粘滞系数为零的超流成分流过毛细管，而粘滞系数非零的正常成分对圆盘产生阻尼．$\rho_n$ 与 $\rho_s$ 之比与温度有关．

$\rho_n/\rho$ 随温度变化的关系可通过安东尼卡什维里(1946 年)的实验测出.图 9.8(a)是实验装置的示意图.等间距(间距约 0.2 mm)的金属片固定在转动轴上,浸没在 HeⅡ 中转动.由于金属片间的正常流体被带动而超流体则否,测量不同温度下该装置的转动惯量就可得出 $\rho_n/\rho$ 与温度的关系.实验结果如图 9.8(b)所示. $T=0$ K 时,HeⅡ 全部为超流成分,$T=T_\lambda$ 时全部为正常成分.

HeⅡ 另一引人注目的性质是所谓"力热效应"和"热力效应"以及相关的喷泉效应.设两容器盛有 HeⅡ,中间以超漏[①]相连,如图 9.9 所示.如果两容器的温度分别保持为 $T$ 和 $T+\Delta T$,HeⅡ 将从温度为 $T$ 的容器流往温度为 $T+\Delta T$ 的容器,达到平衡后两容器将有压强差(高度差)$\Delta p=\rho s\Delta T$($s$ 是 HeⅡ 的比熵).由温度差导致压强差称为热力效应.反之如果维持两容器的压强为 $p+\Delta p$ 和 $p$,HeⅡ 将从压强为 $p+\Delta p$ 的容器流往压强为 $p$ 的容器而使前者升温后者降温,平衡后产生温差 $\Delta T$.由压强差导致温度差称为力热效应.根据二流体模型,只有超流成分可以通过超漏.热力效应是由于温度较低的 HeⅡ 具有较高的 $\rho_s/\rho$,因此超流成分从温度为 $T$ 的容器流往温度为 $T+\Delta T$ 的容器使后者压强升高.如果假设超流成分不仅具有零粘滞性,而且具有零熵,则力热效应容易得到解释.超流成分从压强为 $p+\Delta p$ 的容器流往压强为 $p$ 的容器时不带走熵,使留在容器内的 HeⅡ 的比熵增加、温度升高.喷泉效应是一种热力效应.如图 9.10 所示,光的辐照使管中的刚砂粉末升温,容器中的超流体流入管中从上端的毛细管喷出,高可达40 cm.

注意热力效应和力热效应的产生都伴随着超流体的流动,且 HeⅡ 中 $\rho_s/\rho$ 的比值取决于温度,前述 $\Delta T$ 与 $\Delta p$ 的关系可以从两容器中 HeⅡ 的化学平衡条件导出.以 $\mu(T,p)$表 HeⅡ 的化学势,两容器中 HeⅡ 的平衡要求

---

① 超漏是塞满细粉的管子.细粉之间形成典型宽度约 100 nm 的狭窄曲折的通道,使超流体可以通过,正常流体不能通过.

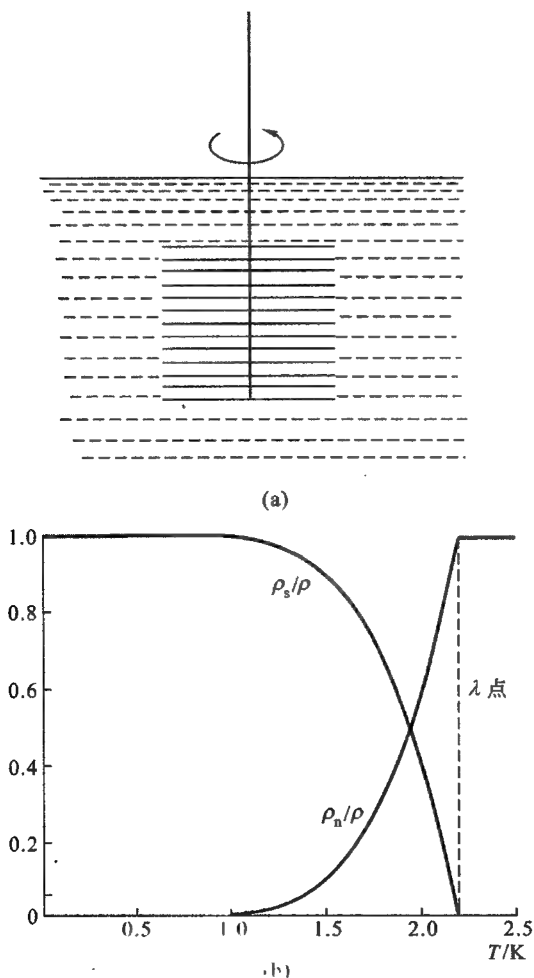



图 9.8

$$\mu(T,p)=\mu(T+\Delta T,p+\Delta p) \tag{9.8.1}$$

如果 $\Delta T$、$\Delta p$ 小，将上式右方展开准至一级，即有

$$\mu(T+\Delta T,p+\Delta p)=\mu(T,p)-s\Delta T+v\Delta p$$

代入式(9.8.1),即得

$$\Delta p=\frac{1}{v}s\Delta T=\rho s\Delta T \tag{9.8.2}$$

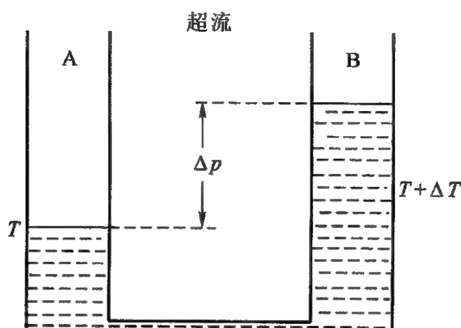



图 9.9

HeⅡ的热导率非常高,约为室温下铜的热导率的800倍.这是由于HeⅡ的导热机制与普通流体完全不同.设想在温度均匀的HeⅡ中,某一点的局域温度由于涨落而升高.根据二流体模型,热点的$\rho_n/\rho$将增加,$\rho_s/\rho$将减少.为了恢复平衡,热点周围的超流成分将向热点流动,正常成分将离开热点.这种调整过程进行得很快,使HeⅡ有极好的导热性.高热导率使HeⅡ不出现沸腾现象,蒸发仅在其表面发生.

HeⅡ的高热导率和超流动性可解释表面膜效应.盛在烧杯中的液体由于杯壁对液体分子的附着力可在液面以上的杯壁形成液膜.如果是正常液体,液膜的厚度随高度而减小.原因是杯壁与液体的微小温差使液膜或者迅速蒸发(杯壁温度略高)或者形成液滴落回液体(杯壁温度略低).HeⅡ则由于其高热导率而不存在温差,可形成较厚(例如30 nm即约100个氦原子的厚度)的He膜.超流成分可沿He膜流动而沿杯壁往上爬并溢出壁外,称为表面膜效应,如图9.11所示.

朗道根据二流体模型预言:在HeⅡ中可传播两种不同的波

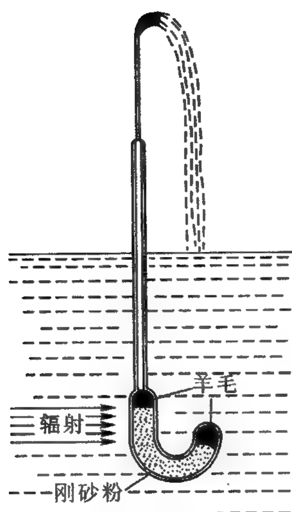



图　9.10

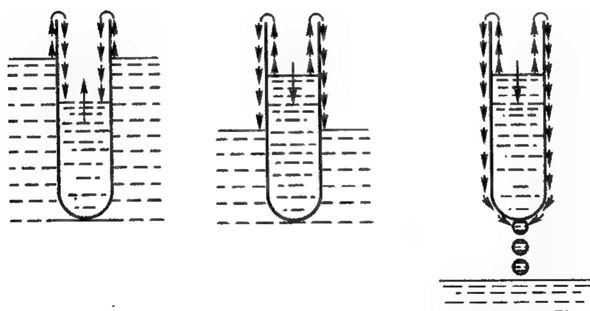


图　9.11

动.如果 HeⅡ 中 $\rho_n$ 和 $\rho_s$ 的振动同相,总密度 $\rho=\rho_n+\rho_s$ 的疏密振动相应于声波(也称第一声).如果 $\rho_n$ 和 $\rho_s$ 的振动有 180°的相

差,则在保持 $\rho$ 基本不变的情形下存在 $\rho_s$ 和 $\rho_n$ 各自的疏密振动,如图 9.12 所示.由于超流成分比熵为零,$\rho_n$ 的振动给出熵或温度的振动.这种熵波或温度波称为第二声.朗道的预言得到实验的证实.

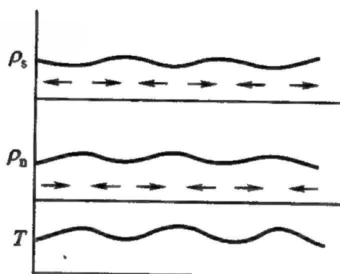


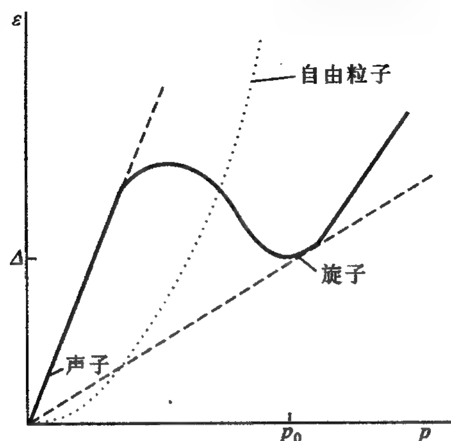

图 9.12

需要强调,把 He Ⅱ 看成是正常成分和超流成分的混合物只是一种直观的描述,不能认为 He Ⅱ 中的某些原子属于正常成分,其它原子属于超流成分.朗道把温度不十分接近 $T_\lambda$ 的 He Ⅱ 看成处于弱激发状态的量子玻色系统,在基态的背景上产生了元激发组成的理想气体,前者相应于超流成分,后者相应于正常成分.以 $p$ 和 $\varepsilon(p)$ 表元激发的动量和能量,$n(p)$ 表元激发数,系统低激发态的能量和动量可表为

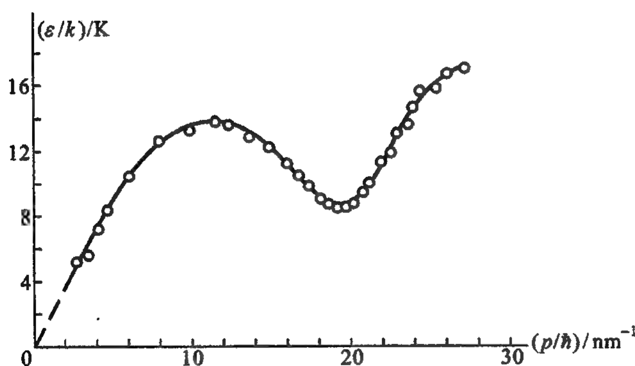
$$E = E_0 + \sum_p n(p)\varepsilon(p)$$
$$p = \sum_p n(p)p \tag{9.8.3}$$

实验发现,在 $T \ll T_\lambda$ 时 He Ⅱ 的热容量正比于 $T^3$,这是声子气体的特征;当温度稍高时热容量含有行为如 $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ 的项($\Delta$ 为常数).考虑到这一点,朗道对元激发能谱 $\varepsilon(p)$ 作了如图 9.13(a)的假设.在热平衡下元激发主要存在于 $\varepsilon(p)$ 接近于其极小,即 $\varepsilon(p)$ 接近于0 和接近于 $\varepsilon(p_0)$ 的区域,如图 9.13(a)的粗线所示.在

$\varepsilon(p)$接近于 0 的区域,元激发的能量动量关系为




(a)




(b)

图 9.13

$$\varepsilon = c_1 p \tag{9.8.4}$$

这种类型的元激发就是 HeⅡ 中的声子. $c_1$ 是 HeⅡ 中第一声的声速. 实验测得 $c_1 = 238\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$. 在 $p_0$ 附近,$\varepsilon(p)$可展成 $p - p_0$ 的幂

级数,准至二级项(一级项等于0)为

$$\varepsilon = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m^*} \tag{9.8.5}$$

这种类型的元激发称为旋子,$\Delta$ 称为能隙. 朗道假设的能谱为后来的实验所证实. 图 9.13(b)的圆圈是非弹性中子散射实验的结果. 根据实验结果确定的参量值为

$$\frac{p_0}{\hbar} = 19.2\ \mathrm{nm}^{-1}, \frac{\Delta}{k} = 8.65\ \mathrm{K}, m^* = 0.16\ m_4$$①

由声子和旋子的元激发能谱可以计算 HeⅡ 在低温下的热力学性质. 式(9.8.3)中的元激发数可以取 0,1,2,…等可能值,因此声子和旋子都遵从玻色分布. 由于元激发数不确定,它们的化学势为零. 在温度为 $T$ 的平衡状态下,在能量为 $\varepsilon$ 的一个状态上平均元激发数为

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \tag{9.8.6}$$

先讨论声子部分. 在 HeⅡ 中声波只有纵波,因此在体积 $V$ 内在 $p \sim p + \mathrm{d}p$ 的动量范围内声子的状态数为 $4\pi V p^2 \mathrm{d}p / h^3$. 声子气体的内能为

$$U_{\mathrm{ph}} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{c_1 p \cdot p^2 \mathrm{d}p}{e^{\beta c_1 p} - 1}$$

由于考虑低温范围,式中已将积分上限取作无穷大. 令 $y = \beta c_1 p$,上式可表为

$$U_{\mathrm{ph}} = \frac{4\pi V c_1}{h^3} \left(\frac{1}{c_1 \beta}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{y^3 \mathrm{d}y}{e^y - 1} = \frac{4}{15}\pi^5 VkT \left(\frac{kT}{hc_1}\right)^3$$

定容热容量为

$$(C_V)_{\mathrm{ph}} = \frac{16}{15}\pi^5 Vk \left(\frac{kT}{hc_1}\right)^3 \tag{9.8.7}$$

---

① $m_4$ 是$^4$He 原子质量.

上式表明,在低温下 HeⅡ 的热容量随 $T^3$ 变化,与实验结果相符.

现在讨论旋子部分.在 $T \leqslant 2$ K 的温度范围,$\Delta \gg kT$.因此式(9.8.6)可近似为

$$\bar{n} = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon(p)} \tag{9.8.8}$$

上式表明,可用玻耳兹曼分布讨论旋子气体.根据式(7.1.2),粒子配分函数 $Z_1$ 为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_l \omega_l \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l} \\ &= \frac{4\pi V}{h^3}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{kT}}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{(p-p_0)^2}{2m^* kT}} p^2 \mathrm{d}p \end{aligned} \tag{9.8.9}$$

被积函数中的指数因子使积分的主要贡献来自 $p \approx p_0$ 的范围,将指数函数外的 $p^2$ 近似为 $p_0^2$,并作变数代换 $p = p_0 + (2m^* kT)^{1/2} y$,上式可表为

$$Z_1 = \frac{4\pi V p_0^2}{h^3}(2m^* kT)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{kT}}\int_{\frac{-p_0}{(2m^* kT)^{1/2}}}^\infty \mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y$$

考虑到 $p_0^2 \gg (2m^* kT)$,可将上式积分的下限取为 $-\infty$,即得

$$Z_1 = \frac{4\pi^{3/2} V p_0^2}{h^3}(2m^* kT)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{kT}} \tag{9.8.10}$$

旋子是非定域的,旋子气体的自由能由式(7.1.16′)给出为

$$F_r = -N_r kT \ln Z_1 + N_r kT(\ln N_r - 1) \tag{9.8.11}$$

平均旋子数 $\bar{N}_r$ 可由自由能 $F_r$ 为极小的条件 $\left(\frac{\partial F_r}{\partial N_r}\right)_{T,V} = 0$ 导出为

$$\bar{N}_r = Z_1 = \frac{4\pi V p_0^2}{h^3}(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{kT}} \tag{9.8.12}$$

代回式(9.8.11)得

$$F_r = -kT\bar{N}_r = -\frac{4\pi V p_0^2}{h^3}(2\pi m^*)^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{kT}} \tag{9.8.13}$$

由此易得旋子气体的熵和热容量 $C_V$ 为

$$S_r = -\left(\frac{\partial F_r}{\partial T}\right)_V = k\overline{N}_r\left(\frac{3}{2}+\frac{\Delta}{kT}\right)$$

$$(C_V)_r = T\left(\frac{\partial S_r}{\partial T}\right)_V = \overline{N}_r k\left[\frac{3}{4}+\frac{\Delta}{kT}+\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\right] \quad (9.8.14)$$

由于 $\overline{N}_r$ 中含有因子 $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$，在低温 $kT \ll \Delta$ 时，旋子气体的 $(C_V)_r \to 0$.

将声子部分和旋子部分的热容量相加即得 HeⅡ 的热容量. 在 $T<0.6$ K 时，声子部分起主要作用；在 $T>1$ K 时主要贡献来自旋子部分. 在 1.2 K 以下，朗道理论的结果与实验结果符合得很好.

现在介绍朗道的超流判据. 我们只讨论 0 K 的情形. 0 K 下液氦处在它的基态，即液体全部为超流成分. 假设液体以速度 $\boldsymbol{v}$ 在毛细管中流动. 在实验室(毛细管)坐标看，它的能量为 $\frac{1}{2}m_1 v^2$、动量为 $m_1\boldsymbol{v}$（$m_1$ 为液体的质量）. 在随液体流动的坐标系看，液体的能量和动量为零. 粘滞阻力是通过在液体内部逐渐产生元激发而影响液体流动的. 考虑液体内产生了一个元激发. 在随液体运动的坐标系看，这元激发的动量为 $\boldsymbol{p}$、能量为 $\varepsilon(\boldsymbol{p})$，显然液体的动量也为 $\boldsymbol{p}$，能量也为 $\varepsilon(\boldsymbol{p})$. 在实验室坐标看，产生这元激发后液体的动量和能量为

$$\boldsymbol{p}' = m_1\boldsymbol{v} + \boldsymbol{p}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}' &= \frac{1}{2}m_1\left(\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{p}}{m_1}\right)^2 + \varepsilon(\boldsymbol{p}) \\ &= \frac{1}{2}m_1 v^2 + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{p} + \frac{p^2}{2m_1} + \varepsilon(\boldsymbol{p}) \\ &\approx \frac{1}{2}m_1 v^2 + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{p} + \varepsilon(\boldsymbol{p}) \end{aligned} \quad (9.8.15)$$

最后一步考虑到 $m_1$ 大而略去了 $\frac{p^2}{2m_1}$ 项. 式(9.8.15)中的 $\frac{1}{2}m_1 v^2$

项是原来流动液体的动能，$\varepsilon(\boldsymbol{p})+\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{p}$ 则是粘滞阻力使液体内部产生元激发所导致液体能量的改变. 由于粘滞阻力必然使液体的能量减少，$\varepsilon(\boldsymbol{p})+\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{p}$ 必小于零. 对于一定数值的 $p$，当 $\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{v}$ 反平行时上述不等式最容易得到满足. 此时有 $\varepsilon-pv<0$ 或

$$v>\frac{\varepsilon(p)}{p} \tag{9.8.16}$$

上式意味着仅当液体的流速 $v$ 大于 $\frac{\varepsilon(p)}{p}$ 时液体内部才有可能产生动量为 $\boldsymbol{p}$、能量为 $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ 的元激发. 定义临界速度 $v_c$ 为

$$v_c=\left.\frac{\varepsilon(p)}{p}\right|_{\text{极小}} \tag{9.8.17}$$

如果 He Ⅱ 的元激发谱 $\frac{\varepsilon(p)}{p}$ 的极小值大于零即 $v_c>0$，则在流速小于 $v_c$ 的超流体内不会产生元激发而将保持其超流动性. $\varepsilon(p)/p$ 的极小值满足 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\frac{\varepsilon(p)}{p}=0$，由此得

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p}-\frac{\varepsilon}{p^2}=0$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p}=\frac{\varepsilon}{p} \tag{9.8.18}$$

上式表明，如果在 $\varepsilon-p$ 图中从原点到能谱曲线 $\varepsilon(p)$ 某一点的直线是该点的切线，在该点 $\varepsilon/p$ 将具有极小值. 将这判据用于图 9.13(a)的能谱曲线，对于声子的激发

$$v_c=\frac{\varepsilon(p)}{p}=c_1=238\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

对于旋子的激发(在极小点 $p_0$ 附近)

$$v_c\approx\frac{\Delta}{p_0}=58\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

这二者比实验观察到的临界速度大得多. 对于毛细管中 He Ⅱ 的流动，实验观察到的 $v_c$ 是 $1\sim20\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$ 的量级(与管径有关). 费曼

建议，临界速度由另一种激发——量子化涡旋决定．对于毛细管中的流动，理论计算与实验结果大体相符．

1971年奥舍罗夫等在2.6 mK以下的低温发现了$^3$He的超流相．零磁场下$^3$He有两个超流相A相和B相，如图9.14所示．在超流相中两个$^3$He原子结合成束缚对而形成玻色子．A相是两个$^3$He原子↑↑的自旋配对，B相则是(↑↓)+(↓↑)的自旋配对．前者性质是各向异性的，后者则几乎各向同性．正常液相与超流相A或B的转变是连续相变，A相与B相之间的转变则是一级相变．

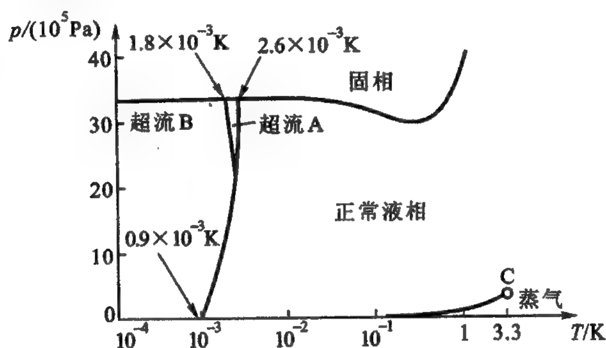



图 9.14

最后我们根据图4.3的$^3$He－$^4$He相图介绍$^3$He/$^4$He稀释致冷的原理．在500 mK以下的低温两相共存时，超流相是在液$^4$He基态的背景上存在少量声子元激发和$^3$He杂质原子，正常相$^3$He准粒子则遵从费米分布．当具有较高能量的$^3$He原子穿越分界面溶入超流相(类似于动能较高的分子从液相蒸发到气相)时将产生冷却效应．与蒸气压随温度降低而迅速减小不同，超流相中$^3$He原子的平衡浓度不随温度降低，保持为6.4%．如果将超流相中的$^3$He原子迅速抽走，正常相中的$^3$He原子将不断溶入超流相，使稀释致冷过程连续工作，维持2 mK左右的低温．

## §9.9 伊辛模型的平均场理论

前面几节应用系综理论讨论了实际气体、固体和液 He 的热力学特性,我们初步看到统计物理学在处理互作用粒子系统时遇到的困难以及为此而提出的某些概念和方法.本节讨论相变问题.在相变中粒子间的相互作用起着尤其重要的作用.

统计物理学通过对配分函数求导数可以求得系统的热力学函数,从而确定系统的全部平衡性质.但是在相变点某些热力学量会发生突变或者出现无穷尖峰.那么从单一的配分函数表达式能否同时描述各相和相的转变呢?这是从 20 世纪 30 年代中叶开始发生争论的问题.回答这个疑难的一个方法是建立包含系统最本质特征的简化模型,严格地导出其在相变点的宏观特性.经过半个多世纪以来对统计模型的大量研究,已形成统计物理学的一个专门研究领域[①].本节只介绍其中一个最简单的模型——伊辛模型.伊辛模型可以近似描述单轴各向异性铁磁体的铁磁-顺磁相变,稍加改变还可以描述气-液相变、合金的有序无序相变等情形[②].

考虑 $N$ 个磁性原子定域在晶体的格点上.假设原子的总角动量量子数为 1/2,原子磁矩的大小为 $\mu = e\hbar/2m$.海森伯(1929 年)提出,铁磁性起源于电子的交换作用.交换作用是一个量子力学效应,是库仑排斥作用和泡里不相容原理的共同结果.粗浅地说,如果相邻原子的两电子自旋平行,泡里原理要求两电子保持较远的距离而降低其库仑作用能量.反之,自旋反平行的两电子距离可较近而具有较高的静电作用能量.这样,两个近邻原子的互作用能与其电子的自旋状态有关.对于单轴各向异性铁磁体,其原子的自旋

① 参看:于渌,郝柏林,《相变和临界现象》,科学出版社,1984.

② 参看:北京大学物理系《量子统计物理学》编写组,《量子统计物理学》,北京大学出版社,1987,第六章.

平行($\sigma=+1$)或反平行($\sigma=-1$)于一个晶轴.我们用 $z$ 轴表示这晶轴的方向.在这模型中,铁磁体原子的互作用能可表为

$$-J\sum_{i,j}{}'\sigma_i\sigma_j \tag{9.9.1}$$

式中 $J$ 是互作用常量,$\sum\limits_{i,j}{}'$ 表示对格点 $i$、$j$ 求和时只对近邻原子对求和,原因是交换作用只存在于近邻原子.互作用能具有(9.9.1)形式的自旋系统称为伊辛模型.

可以看出,如果 $J>0$,则当所有自旋具有相同取向时系统具有最低的能量,相应于绝对零度下的状态.在足够低的温度下,也会有较多的自旋具有相同的取向.这就是无外磁场时铁磁体具有自发磁化的原因.我们看到,虽然交换作用是短程的,只存在于近邻自旋之间,但系统中可以出现长程有序.如果加上沿 $z$ 方向的外磁场 $\mathscr{B}$,磁矩因其取向不同可具有 $-\mu\mathscr{B}$ 或 $+\mu\mathscr{B}$ 的势能,记为 $-\mu\mathscr{B}\sigma$.系统的能量取决于 $N$ 个自旋的取向:$\{\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_N\}$,简记为 $\{\sigma_i\}$,称为一个位形.

$$E\{\sigma_i\}=-J\sum_{i,j}{}'\sigma_i\sigma_j-\mu\mathscr{B}\sum_i\sigma_i \tag{9.9.2}$$

系统的配分函数为

$$\begin{aligned}Z&=\sum_{\{\sigma_i\}}e^{-\beta E\{\sigma_i\}}\\&=\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}e^{\beta J\sum\limits_{i,j}{}'\sigma_i\sigma_j+\beta\mu\mathscr{B}\sum\limits_i\sigma_i}\end{aligned} \tag{9.9.3}$$

式中各 $\sigma_i$ 独立求和.因此式(9.9.3)的 $\sum\limits_{\{\sigma_i\}}$ 共有 $2^N$ 项,相应于 $2^N$ 个可能的位形.

伊辛模型虽然简单,但严格求解却极为困难.1925 年伊辛本人求得了一维情形的严格解.1944 年昂萨格求得了二维情形的严格解.昂萨格的工作是统计物理学最重要的成就之一.它第一次清楚地证明,从没有奇异性的哈密顿量出发,在热力学极限下热力学函数在临界点附近呈现奇异性.三维情形的严格解许多人作过尝

试，但迄今尚未解决.本节只讲述一种最简单的近似解法，称为平均场近似.

为此，将(9.9.2)式写为

$$E=-\mu\mathscr{B}\sum_i\sigma_i-\frac{1}{2}\sum_{i,j}J_{ij}\sigma_i\sigma_j \tag{9.9.4}$$

式中当自旋 $i$ 和自旋 $j$ 为近邻时，$J_{ij}=J$，否则为零；并去掉求和号右上角的撇，对指标 $i$、$j$ 独立求和而乘以因子$\frac{1}{2}$.作用于自旋 $i$ 的力为

$$-\frac{\partial E}{\partial\sigma_i}=\mu\mathscr{B}+\sum_j J_{ij}\sigma_j$$

上式右方第一项代表外磁场，第二项代表近邻自旋对自旋 $i$ 的作用.这就是说，作用于自旋 $i$ 的等效磁场 $\mathscr{B}_i$ 为

$$\mathscr{B}_i=\mathscr{B}+\frac{1}{\mu}\sum_j J_{ij}\sigma_j$$

由于近邻自旋 $\sigma_j$ 的取向可能不断发生变化，$\mathscr{B}_i$ 是涨落不定的，其平均值为

$$\overline{\mathscr{B}_i}=\mathscr{B}+\frac{1}{\mu}\sum_j J_{ij}\bar{\sigma}_j=\mathscr{B}+\frac{1}{\mu}Jz\bar{\sigma}_i$$

最后一步考虑到系统的平移不变性而令 $\bar{\sigma}_j=\bar{\sigma}_i$；$z$ 是近邻自旋数，取决于晶格的空间维数和结构.由于 $\bar{\sigma}_i$ 与 $i$ 无关，因而 $\overline{\mathscr{B}}$ 也与 $i$ 无关，可将上式写为

$$\overline{\mathscr{B}}=\mathscr{B}+\frac{1}{\mu}z\bar{\sigma}J \tag{9.9.5}$$

式(9.9.5)是在平均场近似中作用于各个自旋的等效磁场.它把近邻自旋对某个自旋的作用用平均场 $Jz\bar{\sigma}/\mu$ 代替而忽略其涨落.这样就把相互作用的自旋系统化为近独立的自旋系统.

在平均场近似下，式(9.9.3)的配分函数 $Z$ 简化为

$$Z=\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}e^{\beta\mu\overline{\mathscr{B}}\sum_i\sigma_i}=\prod_i\sum_{\sigma_i}e^{\beta\mu\overline{\mathscr{B}}\sigma_i}$$

或

$$Z=[Z_1]^N \tag{9.9.6}$$

其中

$$Z_1=\mathrm{e}^{\beta\mu\overline{\mathscr{B}}}+\mathrm{e}^{-\beta\mu\overline{\mathscr{B}}} \tag{9.9.7}$$

式(9.9.7)与式(7.8.1)形式完全相同,差别只是用$\overline{\mathscr{B}}$代替$\mathscr{B}$.根据式(9.5.2),系统的磁矩为

$$\begin{aligned}m&=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\overline{\mathscr{B}}}\ln Z=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\overline{\mathscr{B}}}\ln Z_1\\&=N\mu\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu\overline{\mathscr{B}}}-\mathrm{e}^{-\beta\mu\overline{\mathscr{B}}}}{\mathrm{e}^{\beta\mu\overline{\mathscr{B}}}+\mathrm{e}^{-\beta\mu\overline{\mathscr{B}}}}=N\mu\tanh\left(\frac{\mu\overline{\mathscr{B}}}{kT}\right)=N\mu\bar{\sigma}\end{aligned} \tag{9.9.8}$$

其中

$$\bar{\sigma}=\tanh\left(\frac{\mu\overline{\mathscr{B}}}{kT}\right) \tag{9.9.9}$$

是温度为 $T$ 时 $\sigma$ 的平均值.

在无外磁场时,有

$$\bar{\sigma}=\tanh(\beta Jz\bar{\sigma}) \tag{9.9.10}$$

式(9.9.10)是超越方程,可用图解法求解,如图9.15所示.以 $\bar{\sigma}$ 为横坐标,$y=\bar{\sigma}$ 给出图中的直线;$y=\tanh(\beta Jz\bar{\sigma})$给出图中的两条曲线,分别对应于 $\beta Jz>1$ 和 $\beta Jz<1$ 两种情形.可以看出,当 $\beta Jz<1$ 时,方程(9.9.10)只有 $m=N\mu\bar{\sigma}=0$ 的解,相应于自发磁化为零的顺磁状态.当 $\beta Jz>1$ 时,则有 $m=N\mu\bar{\sigma}$ 的非零解,相应于具有自发磁化强度的铁磁状态.临界温度 $T_c$ 由 $\beta Jz=1$ 确定为

$$T_c=\frac{Jz}{k} \tag{9.9.11}$$

对于一维晶格,平均场近似给出 $T_c=\frac{2J}{k}$,严格解给出 $T_c=0$,即在有限温度下不存在自发磁化.对于二维平方晶格,平均场近似给出 $T_c=\frac{4J}{k}$,严格解给出 $T_c=\frac{2.3J}{k}$.对于三维立方晶格,平均场近似给出 $T_c=6J/k$,数值计算给出 $T_c=4J/k$.我们知道,涨落倾向于

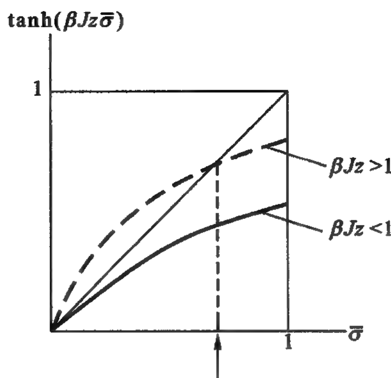



图　9.15

破坏有序,不考虑涨落的平均场理论得到的 $T_c$ 高于真正的 $T_c$,而且空间维数愈低,涨落的影响愈显著,忽略涨落所引起的相对误差愈大.

根据式(9.9.9)计算伊辛模型在平均场近似下的临界指数,可得到与§3.9 朗道理论相同的结果(习题 9.14),说明朗道理论与平均场理论相当.

## §9.10　巨正则分布

§9.4 讨论了具有确定的粒子数 $N$、体积 $V$ 和温度 $T$ 的系统的分布函数——正则分布.在有些实际问题中系统的粒子数 $N$ 不具有确定值.例如与热源和粒子源接触而达到平衡的系统,系统与源不仅可以交换能量,而且可以交换粒子,因此在系统的各个可能的微观状态中,其粒子数和能量可具有不同的数值.由于源很大,交换能量和粒子不会改变源的温度和化学势,达到平衡后系统将与源具有相同的温度和化学势.本节讨论具有确定的体积 $V$、温度 $T$ 和化学势 $\mu$ 的系统的分布函数——巨正则分布.

系统和源合起来构成一个复合系统.这复合系统是孤立系统,具有确定的粒子数 $N^{(0)}$ 和能量 $E^{(0)}$.以 $E$ 和 $E_r$ 表系统和源的能量,$N$ 和 $N_r$ 表系统和源的粒子数.假设系统和源的互作用很弱,有

$$
\begin{aligned}
E + E_r &= E^{(0)} \\
N + N_r &= N^{(0)}
\end{aligned}
\tag{9.10.1}
$$

既然源很大,必有 $E \ll E^{(0)}$,$N \ll N^{(0)}$.

当系统处在粒子数为 $N$、能量为 $E_s$ 的微观状态 $s$ 时,源可处在粒子数为 $N^{(0)} - N$、能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观状态.以 $\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$表示粒子数为 $N^{(0)} - N$、能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的源的微观状态数,则当系统具有粒子数 $N$,处在微观状态 $s$ 时,复合系统的微观状态数为 $\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$.复合系统是孤立系统,在平衡状态下它的每一个可能的微观状态数出现的概率是相等的.所以系统具有粒子数 $N$,处在微观状态 $s$ 的概率 $\rho_{Ns}$ 与 $\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$成正比,即

$$
\rho_{Ns} \propto \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \tag{9.10.2}
$$

将 $\Omega_r$ 取对数,按 $N_r$ 和 $E_r$ 展开,只取头两项,有

$$
\begin{aligned}
\ln\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) &= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) \\
&\quad + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_r = N^{(0)}} (-N) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r = E^{(0)}} (-E_s) \\
&= \ln\Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s
\end{aligned}
\tag{9.10.3}
$$

根据式(9.3.5)、(9.3.9)和(9.3.15)、(9.3.17),

$$
\alpha = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N_r = N^{(0)}} = -\frac{\mu}{kT}
$$

$$
\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r = E^{(0)}} = \frac{1}{kT}
$$

其中 $T$ 和 $\mu$ 是源的温度和化学势.由于系统与源达到平衡,$T$ 和

$\mu$ 也就是系统的温度和化学势.式(9.10.3)的头一项仅与源有关,对系统而言是一个常量,所以

$$\rho_{Ns} \propto e^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{9.10.4}$$

将分布函数归一化,可得

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{9.10.5}$$

其中 $\Xi$ 名为巨配分函数,它的定义是

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} e^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{9.10.6}$$

式(9.10.5)给出具有确定的体积 $V$、温度 $T$ 和化学势 $\mu$ 的系统处在粒子数为 $N$、能量为 $E_s$ 的微观状态 $s$ 上的概率.式(9.10.6)包括两重求和,在某一粒子数 $N$ 下,对系统所有可能的微观状态求和(注意计及微观粒子全同性原理的要求),而粒子数 $N$ 则可以取 0 到∞中的任何数值;再对所有可能的粒子数求和.式(9.10.5)是巨正则分布的量子表达式.

巨正则分布的经典表达式为

$$\rho_N \mathrm{d}q\mathrm{d}p = \frac{1}{N!\ h^{Nr}} \frac{e^{-\alpha N-\beta E(q,p)}}{\Xi} \mathrm{d}\Omega \tag{9.10.7}$$

其中巨配分函数 $\Xi$ 为

$$\Xi = \sum_{N} \frac{e^{-\alpha N}}{N!\ h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} \mathrm{d}\Omega \tag{9.10.8}$$

## §9.11 巨正则分布的热力学公式

本节讨论巨正则分布下热力学量的统计表达式以及粒子数的涨落.

巨正则分布所讨论的系统具有确定的 $\mu$、$T$、$V$ 值($\alpha$、$\beta$、$y$ 值),相当于一个与热源和粒子源接触而达到平衡的系统.由于系统和源可以交换粒子和能量,在系统各个可能的微观状态中,其粒

子数和能量值不是确定的. 系统的平均粒子数 $\overline{N}$ 是粒子数 $N$ 对给定 $V$、$T$、$\mu$ 条件下一切可能的微观状态上的平均值:

$$\overline{N}=\frac{1}{\Xi}\sum_{N}\sum_{s}N\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)\sum_{N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)\Xi=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi \tag{9.11.1}$$

内能 $U$ 是能量 $E$ 的统计平均值:

$$U=\overline{E}=\frac{1}{\Xi}\sum_{N}\sum_{s}E_s\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_{N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\Xi=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi \tag{9.11.2}$$

广义力 $Y$ 是$\partial E/\partial y$ 的统计平均值:

$$Y=\frac{1}{\Xi}\sum_{N}\sum_{s}\frac{\partial E_s}{\partial y}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_{N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\Xi=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi \tag{9.11.3}$$

上式的一个重要情形是压强 $p$:

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi \tag{9.11.4}$$

考虑

$$\beta\left(\mathrm{d}U-Y\mathrm{d}y+\frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}\right)$$

$$=-\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}\mathrm{d}y-\alpha\mathrm{d}\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi\right) \tag{9.11.5}$$

因为 $\ln\Xi$ 是 $\alpha$、$\beta$、$y$ 的函数,其全微分为

$$\mathrm{d}\ln\Xi=\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\mathrm{d}\beta+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\mathrm{d}\alpha+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}\mathrm{d}y$$

所以式(9.11.5)可表为

$$\beta\left(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y + \frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}\right) = \mathrm{d}\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) \tag{9.11.6}$$

说明 $\beta$ 是 $\left(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y + \frac{\alpha}{\beta}\mathrm{d}\overline{N}\right)$ 的积分因子，与开系的热力学基本方程

$$\frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y - \mu\mathrm{d}N) = \mathrm{d}S$$

比较，可得

$$\beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

和

$$S = k\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) \tag{9.11.7}$$

因此，对于给定 $V$、$T$、$\mu$ 的系统，只要求得巨配分函数的对数 $\ln \Xi$，由上述有关公式就可以求得热力学函数作为 $T$、$V$、$\mu$ 的函数. 式(9.11.1)给出 $\alpha$ 与变量 $\overline{N}$、$T$、$V$ 的隐函数关系. 如果解出 $\alpha$ 作为 $\overline{N}$、$T$、$V$ 的函数，代入有关公式，可以将热力学函数表达为 $\overline{N}$、$V$、$T$ 的函数.

式(9.11.1)的 $\overline{N}$ 是系统的粒子数 $N$ 在其一切可能的微观状态上的平均值. 粒子数的涨落为

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 \tag{9.11.8}$$

但

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{\sum\limits_N\sum\limits_s N\mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum\limits_N\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}} \\
&= -\frac{\sum\limits_N\sum\limits_s N^2\mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum\limits_N\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}} + \frac{\left(\sum\limits_N\sum\limits_s N\mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}\right)^2}{\left(\sum\limits_N\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s}\right)^2} \\
&= -[\overline{N^2} - (\overline{N})^2]
\end{aligned}$$

所以

$$\overline{(N-\overline{N})^2}=-\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,y}=kT\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (9.11.9)$$

粒子数的相对涨落为

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2}=\frac{kT}{(\overline{N})^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (9.11.10)$$

现在将上式用实验上易于测量的量表达出来.为此,利用热力学公式

$$\mathrm{d}\mu=\frac{V}{\overline{N}}\mathrm{d}p-\frac{S}{\overline{N}}\mathrm{d}T$$

其中 $\mu$ 是一个粒子的化学势.由此可得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T=v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

其中 $v=V/\overline{N}$.由上式可得

$$-\frac{\overline{N}^2}{V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \overline{N}}\right)_{V,T}=V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\overline{N},T}$$

代入式(9.11.10)得

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2}=-\frac{kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\overline{N},T}=\frac{kT}{V}\kappa_T$$

$V$ 是广延量,与粒子数 $\overline{N}$ 成正比.当 $\kappa_T$ 为有限时,上式与 $\overline{N}$ 成反比.对于宏观系统,$\overline{N}\approx 10^{23}$,相对涨落是很小的.不过在一级相变的两相共存区和液气临界点 $\kappa_T$ 趋于无穷,粒子数的相对涨落将非常之大.两相共存是一种动态平衡,由于两相的密度不同,给定体积内两相比例发生涨落时所含粒子数可以有很大的差异.液气临界点附近的涨落导致光的强烈散射而产生临界乳光现象,将在§10.2介绍.

在粒子数相对涨落很小的情形,巨正则分布与正则分布等价是显然的.然而,即使在粒子数相对涨落很大的情形,巨正则分布与正则分布仍将给出相同的热力学信息.这是因为,将整个系统或

者将系统的一部分看作热力学系统,从中获得的热力学信息应该相同.用巨正则分布与用正则分布求热力学量相当于选取不同的特性函数,即选取自变量为 $\mu$、$V$、$T$ 的巨热力势 $J$ 或自变量为 $N$、$V$、$T$ 的自由能 $F$ 为特性函数.在实际使用上,对于粒子数相对涨落很大的情形,以使用巨正则分布为便①.

## §9.12　巨正则分布的简单应用

本节讲述巨正则分布的几个简单应用.

**(一) 吸附现象**

设吸附表面有 $N_0$ 个吸附中心,每个吸附中心可吸附一个气体分子.被吸附的气体分子能量为 $-\varepsilon_0$.求达到平衡时吸附率 $\theta = N/N_0$ 与气体温度和压强的关系.

将气体看作热源和粒子源.被吸附的分子看作可与气体(源)交换粒子和能量的系统,遵从巨正则分布.当有 $N$ 个分子被吸附时,系统的能量为 $-N\varepsilon_0$.考虑到 $N$ 个分子在 $N_0$ 个吸附中心上有 $N_0!/N!(N-N_0)!$ 个不同的排列,系统的巨配分函数为(注意 $\alpha = -\beta\mu$)

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N} \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} = [1 + e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}]^{N_0} \tag{9.12.1}$$

被吸附分子的平均数为

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \Xi = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln \Xi = \frac{N_0}{1+e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}} \tag{9.12.2}$$

达到平衡时,系统(被吸附的分子)与气体的化学势和温度应相等,所以上式的 $\mu$ 和 $T$ 也就是气体的化学势和温度.由式(7.6.8)得

① 详细分析请参阅:Huang K., Statistical Mechanics 2nd edition, John Wiley, 1987, §7.6—§7.8.

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}$$

所以

$$\theta = \frac{\overline{N}}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{kT}{p}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}} \tag{9.12.3}$$

**(二)由巨正则分布导出近独立粒子的平均分布**

在§6.7导出玻色分布和费米分布时,曾指出所用 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1$ 等条件实际上并不满足,是推导过程的一个严重缺点.作为巨正则分布的应用,现在用巨正则分布导出近独立粒子的平均分布,这方法避免了上述缺点.

巨正则分布为

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \tag{9.12.4}$$

其中 $\Xi$ 是巨配分函数

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \tag{9.12.5}$$

假设系统只含一种近独立粒子,粒子的能级为 $\varepsilon_l (l = 1,2,\cdots)$.为简单起见,只讨论所有的能级都是非简并的情况.当粒子在各能级的分布为$\{a_l\}$时,整个系统的粒子数和能量 $E$ 为

$$N = \sum_l a_l , E = \sum_l \varepsilon_l a_l$$

在巨正则分布中,对各个可能的微观状态上系统的总粒子数和总能量并未加任何限制.因此各 $a_l$ 可以独立地取各种可能值.(9.12.5)对所有可能的粒子数 $N$ 和量子态 $s$ 求和,相当于对一切可能的分布$\{a_l\}$求和.所以

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{\{a_l\}} e^{-\sum_l (\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l}$$
$$= \sum_{\{a\}} \prod_l e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l} = \prod_l \sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta_l) a_l}$$

因此可将 $\Xi$ 表为下述形式:

$$\Xi = \prod_l \Xi_l \tag{9.12.6}$$

其中

$$\Xi_l = \sum_{a_l} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} \tag{9.12.7}$$

能级 $\varepsilon_l$ 上的平均粒子数 $\bar{a}_l$ 为

$$\begin{aligned}
\bar{a}_l &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s a_l \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s} \\
&= \frac{1}{\Xi} \left[ \sum_{a_l} a_l \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} \right] \prod_{m \neq l} \left[ \sum_{a_m} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_m)a_m} \right] \\
&= \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} a_l \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} \\
&= \frac{1}{\Xi_l}\left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)\Xi_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \Xi_l
\end{aligned} \tag{9.12.8}$$

由上式可知,在求出 $\ln \Xi_l$ 后,再求其对 $\alpha$ 的偏导数,即可求得 $\bar{a}_l$.

对于玻色子,能级 $\varepsilon_l$ 上的粒子数没有限制.在式(9.12.7)的求和中,$a_l$ 可以取由 0 到∞的任何值,因此得

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}$$

$$\ln \Xi_l = -\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \Xi_l = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \tag{9.12.9}$$

对于费米子,由于泡利不相容原理的限制,能级 $\varepsilon_l$ 上可能的粒子数为 0 或 1.在式(9.12.7)的求和中,$a_l$ 只能取 0 或 1 两个可能值.因此得

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{1} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l} = 1+\mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)}$$

$$\ln \Xi_l = \ln\left(1+\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \Xi_l = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \tag{9.12.10}$$

式(9.12.9)和(9.12.10)适用于各能级 $\varepsilon_l$ 只有一个量子态,即所有的 $\omega_l=1$ 的情形.如果能级 $\varepsilon_l$ 有 $\omega_l$ 个量子态,能级 $\varepsilon_l$ 上的平均粒子数应为上述两式的 $\omega_l$ 倍:

$$\bar{a}_l=\frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1}$$

上式可以严格证明①,这里就不详细推导了.

**(三) 玻色分布和费米分布的涨落**

为简单起见,我们也只讨论各能级均非简并的情形.将处在能级 $\varepsilon_l$ 上的粒子看作一个开系,根据式(9.11.9)得

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=-\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\alpha} \tag{9.12.11}$$

将玻色(费米)分布代入,即得

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\bar{a}_l(1\pm\bar{a}_l) \tag{9.12.12}$$

上式"+"号适用于玻色系统,"-"号适用于费米系统.

如前所述,在费米气体中,$\varepsilon<\mu$ 的能级 $\bar{a}_l\approx 1$,$\varepsilon>\mu$ 的能级 $\bar{a}_l\approx 0$.因此式(9.12.12)给出的涨落很小.这是泡利不相容原理的表现.在玻色气体中,对 $\bar{a}_l$ 没有任何限制.因此玻色分布的涨落较大,其相对涨落是1的数量级.

最后讨论在两个不同能级 $\varepsilon_l$ 和 $\varepsilon_m$ $(l\neq m)$上,玻色分布和费米分布涨落的关联:

$$\begin{aligned}\overline{a_l\cdot a_m}&=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_s a_l a_m e^{-\alpha N-\beta E_s}\\&=\frac{1}{\Xi_l}\cdot\frac{1}{\Xi_m}\left[\sum_{a_l}a_l e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l}\right]\cdot\left[\sum_{a_m}a_m e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_m)a_m}\right]\\&=\bar{a}_l\cdot\bar{a}_m\end{aligned} \tag{9.12.13}$$

所以

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)\cdot(a_m-\bar{a}_m)}=0 \tag{9.12.14}$$

---

① 参看:王竹溪,《统计物理学导论》,高等教育出版社,1965,§6.2.

说明在不同能级上，玻色分布和费米分布的涨落是互不相关的.

## 习 题

9.1 证明在正则分布中熵可表为

$$S=-k\sum_s \rho_s \ln \rho_s$$

其中 $\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$ 是系统处在 $s$ 态的概率.

9.2 试用正则分布求单原子分子理想气体的物态方程、内能和熵.

[答：物态方程 $pV=NkT$

内能 $U=\frac{3}{2}NkT$

熵 $$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln\frac{V}{N}+Nk\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]$$ ]

9.3 体积 $V$ 内盛有两种组元的单原子混合理想气体，其物质的量分别为 $n_1$ 和 $n_2$，温度为 $T$. 试用正则分布导出混合理想气体的物态方程、内能和熵.

9.4 试根据正则分布导出实际气体分子的速度分布.

9.5 利用§9.6求得的范氏气体的配分函数，求内能和熵.

[答：内能 $U=\frac{3}{2}NkT-\frac{a}{V}$

熵 $$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln\frac{V-b}{N}+Nk\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]$$ ]

9.6 被吸附在液体表面的分子形成一种二维气体. 考虑到分子间的相互作用，试由正则分布证明，与范氏方程相应的二维气体物态方程可以表为

$$pS=NkT\left[1+\frac{B}{S}\right]$$

其中

$$B=-\frac{N}{2}\int\left(e^{-\frac{\phi}{kT}}-1\right)2\pi r\,dr$$

$S$ 为液面的面积，$\phi$ 为两分子的互作用势.

9.7　仿照三维固体的德拜理论,计算长度为 $L$ 的线形原子链(一维晶体)在高温和低温下的内能和热容量.

[答:高温　　$U=U_0+NkT$

低温　　$U=U_0+\frac{\pi^2}{6}\frac{Nk}{\theta_D}T^2$]

9.8　仿照三维固体的德拜理论,计算面积为 $L^2$ 的原子层(二维晶格)在高温和低温下的内能和热容量.

9.9　利用德拜频谱求固体在高温和低温下配分函数的对数 $\ln Z$,从而求内能和熵.

[答:低温 $\ln Z=-\beta U_0+\frac{N\pi^4}{5}\left(\frac{1}{\beta\hbar\omega_D}\right)^3$

$U=U_0+\frac{3\pi}{5}\frac{Nk}{\theta_D}T^4$

$S=\frac{4\pi^4}{5}Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$

高温 $\ln Z=-\beta U_0-3N\ln(\beta\hbar\omega_D)+N$

$U=U_0+3NkT$

$S=3Nk\ln\frac{T}{\theta_D}+4Nk$]

9.10　固体的结合能 $U_0$ 和德拜特征温度 $\theta_D$ 都是体积 $V$ 的函数.利用上题求得的 $\ln Z$ 求低温及高温条件下固体的物态方程.令

$$\gamma=-\frac{\partial\ln\theta_D}{\partial\ln V}$$

试证明,在高温及低温下,固体的物态方程都可表为

$$p=-\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V}+\gamma\frac{U-U_0}{V}$$

9.11　固体中某种准粒子遵从玻色分布,具有以下的色散关系 $\omega=Ak^2$.试证明在低温范围,这种准粒子的激发所导致的热容量与 $T^{3/2}$ 成比例(铁磁体中的自旋波具有这种性质).

9.12　试根据正则分布的涨落公式求单原子和双原子分子理想气体的能量相对涨落.

9.13　试证明,如果 He Ⅱ 中的元激发具有自由粒子型的能谱 $\varepsilon=p^2/$

$2m$，则不存在超流现象.

9.14 求伊辛模型在平均场近似下的临界指数.

〔答：$\alpha=0,\beta=\frac{1}{2},\gamma=1,\delta=3$；与朗道理论的结果(3.9.14)求相同.〕

〔提示一：由(9.9.9)和(9.9.5)两式得

$$\bar{\sigma}=\tan\text{h}\left(\frac{\mu\mathscr{B}}{kT}+\bar{\sigma}\tau\right)$$

其中 $\tau=\frac{T_c}{T}$，利用 $\tan\text{h}(x+y)=\frac{\tan\text{h}x+\tan\text{h}y}{1+\tan\text{h}x\tan\text{h}y}$ 及 $x$ 小时 $\tan\text{h}x\approx x-\frac{x^3}{3}$ 的近似，可将上式化为

$$\frac{\mu B}{kT}\approx\bar{\sigma}(1-\tau)+\bar{\sigma}^3\left(\tau-\tau^2+\frac{\tau^3}{3}+\cdots\right)+\cdots$$

上式给出有关变量在临界点邻域的关系.取各种极限即可得到有关变量的幂级数表达式和临界指数 $\beta$、$\gamma$、$\delta$.〕

〔提示二：在外磁场 $B=0$ 时，伊辛模型在平均场近似下的内能为

$$U=-\frac{1}{2}NzJ\bar{\sigma}^2$$

根据本题前面的结果，$T>T_c$ 时 $\bar{\sigma}=0$；$T<T_c$（临界点邻域）时，$\bar{\sigma}\approx\left(3\frac{T_c-T}{T}\right)^{1/2}$，代入可得内能和热容量，从而确定临界指数 $\alpha$.〕

9.15 用平均场近似导出实际气体的范氏方程.

〔提示：根据式(9.6.1)，实际气体的能量可以表为

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(r_{ij})$$

如果用平均场 $\Phi(r_i)$ 近似表达其它分子对第 $i$ 个分子的作用，即

$$\Phi(r_i)=\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(r_{ij})$$

则实际气体的能量可近似为

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\left\{\frac{p_i^2}{2m}+\Phi(r_i)\right\}$$

配分函数近似为

$$Z=\left[\int d^3r_i d^3p_i e^{-\beta\left\{\frac{p_i^2}{2m}+\Phi(r_i)\right\}}\right]^N$$

对平均场作一定的近似可以求得配分函数和范氏方程.〕

9.16　用巨正则分布导出单原子分子理想气体的物态方程、内能、熵和化学势.

〔答：

$$\ln \Xi = e^{-\alpha}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} V$$

$$pV = \overline{N}kT$$

$$U = \frac{3}{2}\overline{N}kT$$

$$S = \frac{3}{2}\overline{N}kT + \overline{N}k\ln\frac{V}{\overline{N}} + \overline{N}k\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2}\right]$$

$$\mu = -kT\ln\frac{V}{\overline{N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}〕$$

9.17　根据巨正则分布的涨落公式,求单原子分子和双原子分子理想气体的分子数相对涨落.

9.18　体积 $V$ 中含有 $N$ 个单原子分子,试由巨正则分布证明,在一小体积 $v$ 中有 $n$ 个分子的概率为

$$p_n = \frac{1}{n!}e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n$$

其中 $\bar{n}$ 为体积 $v$ 内的平均粒子数,$\bar{n} = \frac{v}{V}N$.上式称为泊松分布.

〔提示:将体积 $v$ 内的分子作为系统,体积 $V-v$ 内的分子看作热源和粒子源.〕

9.19　格气模型假设原子只能取一系列分立的位置,这些位置形成一个点阵,每一格点最多为一个原子占据,即处在格点 $i$ 的原子数 $n_i$ 可为 0 或 1.以 $-\varepsilon$ 表示处在两邻近格点的原子的相互作用能量,系统的能量可以表为

$$-\varepsilon\sum_{i,j}{}' n_i n_j$$

其中 $\sum_{i,j}'$ 表示对 $i$、$j$ 求和时只能对近邻格点求和.试写出格气模型的巨配分函数,证明它与伊辛模型的配分函数同构.

〔答:$\Xi = \sum_{\{n_i=0,1\}} e^{-\alpha\sum_{i=1}^{N} n_i + \beta\varepsilon\sum_{i,j}' n_i n_j}$

提示:引入变量 $\sigma_i = 2n_i - 1$,当 $n_i = 1$ 时 $\sigma_i = 1$,$n_i = 0$ 时 $\sigma_i = -1$.〕

9.20　设单原子分子理想气体与固体吸附面接触达到平衡.被吸附的分

子可以在吸附面上作二维运动,其能量为$\frac{p^2}{2m}-\varepsilon_0$,束缚能 $\varepsilon_0$ 是大于零的常数.试根据巨正则分布求吸附面上被吸附分子的面密度与气体温度和压强的关系.

$\left[答:\frac{\overline{N}}{A}=\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right]$

9.21　试由巨正则分布导出玻耳兹曼分布.

9.22　假设粒子的能级是非简并的,试证明玻耳兹曼分布的涨落为

$$\overline{(a_l-\overline{a}_l)^2}=\overline{a}_l$$

9.23　光子气体的 $\alpha=0$,式(9.12.11)不能应用.试证明,

$$\overline{(a_l-\overline{a}_l)^2}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\overline{a}_l}{\partial\varepsilon_l}$$

从而证明光子气体的涨落仍为

$$\overline{(a_l-\overline{a}_l)^2}=\overline{a}_l(1+\overline{a}_l)$$

# 第十章　涨落理论

## §10.1　涨落的准热力学理论

统计物理学认为，宏观量是相应微观量在满足给定宏观条件的系统的所有可能的微观状态上的平均值：

$$\overline{B} = \sum_s B_s \rho_s$$

式中 $\rho_s$ 是系统处在微观状态 $s$ 的概率，$B_s$ 是微观量 $B$ 在微观状态 $s$ 上的取值．$B_s$ 与平均值的偏差为 $B_s - \overline{B}$．显然偏差的平均值为零：

$$\overline{B_s - \overline{B}} = \sum_s \rho_s (B_s - \overline{B}) = \sum_s \rho_s B_s - \sum_s \rho_s \overline{B} = 0$$

我们用偏差平方 $(B_s - \overline{B})^2$ 的平均值

$$\overline{(B_s - \overline{B})^2} = \sum_s \rho_s (B_s - \overline{B})^2 = \overline{B^2} - (\overline{B})^2$$

表达 $B$ 对 $\overline{B}$ 的涨落．如果已知系统处在各状态 $s$ 的概率 $\rho_s$，就可计算宏观量的涨落．在第九章用上述方法计算了正则分布的能量涨落和巨正则分布的粒子数涨落．

本节讲述涨落的准热力学理论．它直接给出在给定宏观条件下热力学量取各种涨落值的概率分布．根据这概率分布可以方便地计算涨落和涨落的关联．这里要说明，粒子数、内能、体积等热力学量存在相应的微观量，涨落的意义是清楚的．对于温度和熵等热力学量的涨落，应作如下的理解．设 $S(\overline{E}, \overline{V})$ 表熵与系统的平均能量 $\overline{E}$ 和平均体积 $\overline{V}$ 的关系，这函数关系就是热力学中熵与内能和体积的关系．熵的偏差是指，当能量和体积取涨落值 $E$、$V$ 时，

熵的涨落值 $S(E,V)$与 $S(\bar{E},\bar{V})$之差.

考虑系统与源接触达到平衡.源很大,具有确定的温度和压强.系统和源合起来构成一个复合系统.这复合系统是孤立系统,具有确定的能量和体积.如果系统的能量和体积有变化 $\Delta E$ 和 $\Delta V$,源的能量和体积也必有变化 $\Delta E_r$ 和 $\Delta V_r$,使

$$\Delta E+\Delta E_r=0,\Delta V+\Delta V_r=0 \tag{10.1.1}$$

如前所述,对于宏观系统,能量和体积的平均值等于其最概然值.这是因为,在满足给定宏观条件的所有可能的微观状态中,能量为 $\bar{E}$、体积为 $\bar{V}$ 的微观状态出现的概率的总和远远超过能量和体积具有其它值的微观状态出现的概率之和.以 $\bar{\Omega}^{(0)}$ 表系统能量为 $\bar{E}$、体积为 $\bar{V}$ 时复合系统的微观状态数,复合系统相应的熵值 $\bar{S}^{(0)}$ 为

$$\bar{S}^{(0)}=k\ \ln\ \bar{\Omega}^{(0)} \tag{10.1.2}$$

这 $\bar{S}^{(0)}$ 和 $\bar{\Omega}^{(0)}$ 是极大值.当系统的能量和体积对其最概然值有偏离 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 时,复合系统的熵 $S^{(0)}$ 和微观状态数 $\Omega^{(0)}$ 也有

$$S^{(0)}=k\ln\ \Omega^{(0)} \tag{10.1.3}$$

复合系统既然是孤立系统,在平衡状态下,它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的.所以系统的能量和体积对最概然值具有偏差 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 的概率 $W$ 与 $\Omega^{(0)}$ 成正比.由式(10.1.2)和式(10.1.3)得

$$W\propto e^{\Delta S^{(0)}/k} \tag{10.1.4}$$

其中 $\Delta S^{(0)}=S^{(0)}-\bar{S}^{(0)}$ 是系统的能量和体积对其最概然值具有偏差 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 时,复合系统的熵的偏差.由熵的广延性知

$$\Delta S^{(0)}=\Delta S+\Delta S_r \tag{10.1.5}$$

其中 $\Delta S$ 和 $\Delta S_r$ 分别是系统和源的熵的偏差.

根据热力学基本方程,$\Delta S_r$、$\Delta E_r$ 和 $\Delta V_r$ 间存在关系

$$\Delta S_r=\frac{\Delta E_r+p\Delta V_r}{T}$$

将式(10.1.1)代入,得

$$\Delta S_r = -\frac{\Delta E + p\Delta V}{T} \tag{10.1.6}$$

其中 $T$ 和 $p$ 是源的温度和压强,也就是系统的平均温度和压强.将式(10.1.5)代入式(10.1.4),并利用式(10.1.6),得

$$W \propto e^{-\frac{\Delta E - T\Delta S + p\Delta V}{kT}} \tag{10.1.7}$$

将 $E$ 看作 $S$ 和 $V$ 的函数,在其平均值附近作泰勒展开,准确到二级有

$$\begin{aligned} E = \bar{E} &+ \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V \\ &+ \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2\right] \end{aligned} \tag{10.1.8}$$

式中偏导数的下标 0 表示取其在 $S = \bar{S}, V = \bar{V}$ 时的值.因为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 = -p$$

$T$、$p$ 是系统温度和压强的平均值.式(10.1.8)可改写为

$$\begin{aligned} &\Delta E - T\Delta S + p\Delta V \\ &= \frac{1}{2}\Delta S\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta V\right] \\ &\quad + \frac{1}{2}\Delta V\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta S + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V\right] \\ &= \frac{1}{2}[\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta p] \end{aligned} \tag{10.1.9}$$

将式(10.1.9)代入式(10.1.7)得

$$W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2kT}} \tag{10.1.10}$$

根据式(10.1.10)可以计算热力学量的涨落和涨落的关联.注意在式(10.1.10)的四个 $\Delta$ 中,只有两个是自变量.如果以 $\Delta T$ 和 $\Delta V$ 为自变量,有

$$\Delta S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\Delta V=\frac{C_V}{T}\Delta T+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Delta V$$

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\Delta V$$

代入式(10.1.10)得

$$W\propto \mathrm{e}^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2+\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2} \tag{10.1.11}$$

式(10.1.11)给出温度具有偏差 $\Delta T$、体积具有偏差 $\Delta V$ 的概率. 这概率可分解为依赖于 $(\Delta T)^2$ 和 $(\Delta V)^2$ 的两个独立的高斯分布的乘积. 因此

$$\overline{\Delta T\cdot\Delta V}=\overline{\Delta T}\cdot\overline{\Delta V}=0$$

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_V}$$

$$\overline{(\Delta V)^2}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{10.1.12}$$

前面讲过，涨落 $\overline{(\Delta T)^2}$ 和 $\overline{(\Delta V)^2}$ 是恒正的，因此由式(10.1.12)可得 $C_V>0$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T<0$，正是系统的平衡稳定条件. 值得注意，广延量的涨落与粒子数 $N$ 成正比，而强度量的涨落则与粒子数 $N$ 成反比，但二者的相对涨落都与粒子数 $N$ 成反比. 因此对于宏观系统，在一般情形下相对涨落都极其微小，可以忽略不计. 但在某些特殊情形下，例如在临界点附近，涨落可能很大. 关于临界点附近的涨落将在§10.2讨论.

式(10.1.12)给出的体积涨落适用于系统内粒子数 $N$ 具有确定值的某一个子系统，将两边除以 $N^2$，得

$$\overline{\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2}=-\frac{kT}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{10.1.13}$$

也可将上式理解为具有确定体积的某一个子系统中的粒子数涨落. 在这情形下

$$\Delta\frac{V}{N}=V\Delta\frac{1}{N}=-\frac{V}{N^2}\Delta N$$

代入式(10.1.13)得

$$\overline{(\Delta N)^2}=-\frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{10.1.14}$$

上式与根据巨正则分布导出的(9.11.11)完全相同.

现在根据(10.1.12)和(10.1.14)二式讨论子系统的能量涨落. 以 $T$、$V$ 为独立变量,有

$$\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\Delta V$$

上式平方的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta E)^2}&=C_V^2\,\overline{(\Delta T)^2}+2\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\overline{\Delta T\Delta V}\\&\quad+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2\overline{(\Delta V)^2}\\&=kT^2C_V-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2\end{aligned} \tag{10.1.15}$$

最后一步用了式(10.1.12). 式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ 求导时粒子数 $N$ 是不变的,可将粒子数不变换为体积不变. 由 $nV=N$ 得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T=\frac{N}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T$$

代入式(10.1.15),并利用式(10.1.14)得

$$\overline{(\Delta E)^2}=kT^2C_V+\overline{(\Delta N)^2}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T^2 \tag{10.1.16}$$

式(10.1.16)给出系统中体积恒定的某一子系统的能量涨落. 右方第一项表子系统与媒质交换能量所引起的能量涨落;第二项表由于子系统与媒质交换粒子导致的粒子数涨落所引起的能量涨落.

## § 10.2 临界点附近的涨落和关联

本节根据涨落的准热力学理论研究流体系统在临界点附近的

涨落，讲述朗道的现象性理论.

首先引入关联函数的概念.以 $n(\boldsymbol{r})$ 表示 $\boldsymbol{r}$ 点的粒子数密度，$n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r})$ 表 $\boldsymbol{r}$ 点粒子数密度对其平均值的偏离.显然，偏离的平均值为零：

$$\overline{n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r})}=0 \tag{10.2.1}$$

定义密度关联函数：

$$C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\overline{[n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r})][n(\boldsymbol{r}')-\bar{n}(\boldsymbol{r}')]} \tag{10.2.2}$$

当 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$ 时，

$$C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})=\overline{(n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r}))^2} \tag{10.2.3}$$

代表 $\boldsymbol{r}$ 点的密度涨落.

如果在不同地点，涨落彼此独立，则

$$C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\overline{[n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r})]}\cdot\overline{[n(\boldsymbol{r}')-\bar{n}(\boldsymbol{r}')]}=0 \tag{10.2.4}$$

反之，$C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\neq 0$，意味着不同地点的涨落存在关联.

对于均匀流体，关联函数 $C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 只是 $\boldsymbol{r}$ 与 $\boldsymbol{r}'$ 间距离的函数，即 $C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=C(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)$，可记为

$$C(r)=\overline{(n(r)-\bar{n})(n(0)-\bar{n})} \tag{10.2.5}$$

其中

$$\bar{n}=\bar{n}(r)=\bar{n}(0)$$

将 $n(\boldsymbol{r})-\bar{n}$ 展为傅氏级数：

$$n(\boldsymbol{r})-\bar{n}=\frac{1}{V}\sum_{k}n_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10.2.6}$$

其中 $V$ 为系统的体积，$n_k$ 是 $n(\boldsymbol{r})-\bar{n}$ 的傅氏分量：

$$n_k=\int(n(\boldsymbol{r})-\bar{n})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r} \tag{10.2.7}$$

注意 $n(\boldsymbol{r})-\bar{n}$ 是实数，对式(10.2.6)取复共轭，得

$$n(\boldsymbol{r})-\bar{n}=\frac{1}{V}\sum_{k}n_k^* e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\frac{1}{V}\sum_{k}n_{-k}^* e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

将上式与式(10.2.6)比较，得

$$n_k^* = n_{-k} \tag{10.2.8}$$

因此

$$|n_k|^2 = \iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'[n(\boldsymbol{r}) - \bar{n}][n(\boldsymbol{r}') - \bar{n}]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} \tag{10.2.9}$$

将上式取统计平均值,考虑到式(10.2.5),可得

$$\begin{aligned}\overline{|n_k|^2} &= \iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'C(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \int \mathrm{d}\boldsymbol{R}C(\boldsymbol{R})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} = VC(\boldsymbol{k})\end{aligned} \tag{10.2.10}$$

其中 $C(\boldsymbol{k})$是关联函数 $C(\boldsymbol{R})$的傅氏分量:

$$C(\boldsymbol{k}) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{R}C(\boldsymbol{R})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \tag{10.2.11}$$

有时也直接称 $C(\boldsymbol{k})$为关联函数.式(10.2.11)的逆变换为

$$C(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} C(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10.2.12}$$

将式(10.2.10)代入上式,得

$$C(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V^2}\sum_{\boldsymbol{k}} \overline{|n_k|^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10.2.13}$$

根据涨落的准热力学理论可计算$\overline{|n_k|^2}$,再由式(10.2.13)便可求得关联函数 $C(\boldsymbol{r})$.

如§10.1 所述,对于流体可选择温度 $T$ 和密度 $n$ 为独立变数.由于密度和温度统计独立,在考虑密度涨落时可假设系统的温度为恒定,并设系统的总体积不变.在这情形下,式(10.1.7)可表为(在本节中将玻耳兹曼常量记为 $k_{\mathrm{B}}$)

$$W \propto \mathrm{e}^{-\frac{\Delta F}{k_{\mathrm{B}}T}} \tag{10.2.14}$$

上式给出由于涨落引起系统内部的不均匀性导致自由能 $F$ 对其最概然值具有偏差 $\Delta F = F - \bar{F}$ 的概率.温度恒定时,自由能是广延量,因此 $\Delta F$ 可表成积分:

$$\Delta F = F - \bar{F} = \int (f - \bar{f})\mathrm{d}\tau \tag{10.2.15}$$

积分遍及流体体积.式中 $f-\bar{f}$ 是自由能密度对其最概然值的偏离.对于均匀流体,$\bar{f}$ 与地点无关.

将 $\Delta f=f-\bar{f}$ 展开为 $n(r)-\bar{n}$ 和 $\nabla n$ 的幂级数.由于流体的总粒子数恒定,展开中 $n-\bar{n}$ 的一级项对积分(10.2.15)式没有贡献,将二阶项记为 $\frac{a}{2}(n-\bar{n})^2$.$\Delta f$ 是一个标量,展开不可能含 $\nabla n$ 的线性项,将含 $\nabla n$ 的二阶项记为 $\frac{b}{2}(\nabla n)^2$.保留展开式的最低阶项,即有

$$\Delta f=\frac{a}{2}(n-\bar{n})^2+\frac{b}{2}(\nabla n)^2 \qquad (10.2.16)$$

现在对系数 $a$、$b$ 加以分析.

$a=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2}\right)_T$.考虑到 $\mu=\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T$ 和 $\mathrm{d}\mu=-s\mathrm{d}T+v\mathrm{d}p$,其中 $\mu$ 是一个分子的化学势,$s$ 和 $v$ 分别是一个分子的熵和体积,可将 $a$ 表为

$$a=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2}\right)_T=\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T=v\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \qquad (10.2.17)$$

平衡稳定条件要求 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$ 即 $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T>0$,而在临界点则有 $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T=0$.据此朗道取 $a=a_0|T-T_c|$,其中 $a_0$ 是与 $T$ 无关的常数.对于均匀流体,$n$ 为常数($\nabla n=0$)的均匀状态是最概然的,其自由能取极小值,由此可知 $b>0$.在临界点附近,可以简单地令 $b$ 为具有正值的常数.

由式(10.2.6)得

$$[n(\boldsymbol{r})-\bar{n}]^2=\frac{1}{V^2}\sum_{k,k'}n_k^* n_{k'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$[\nabla n(\boldsymbol{r})]^2=\frac{1}{V^2}\sum_{k,k'}n_k^* n_{k'}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}$$

将以上两式代入式(10.2.16)得

$$\Delta f=\frac{1}{V^2}\sum_{k,k'}n_k^* n_{k'}\left(\frac{a}{2}+\frac{b}{2}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}'\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}$$

再将上式代入式(10.2.15),注意到

$$\frac{1}{V}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\delta_{k,k'}$$

可得

$$\Delta F=\frac{1}{2V}\sum_k(a+bk^2)|n_k|^2 \tag{10.2.18}$$

将上式代入式(10.2.14)可知,各$|n_k|^2$的涨落是统计独立的.式(10.2.18)对$k$的求和包括$\pm k$值,考虑到式(10.2.8),每一$|n_k|^2$在求和中出现两次,故$|n_k|^2$出现的概率为

$$W\propto \mathrm{e}^{-\frac{1}{Vk_BT}(a+bk^2)|n_k|^2} \tag{10.2.19}$$

上式是高斯分布.根据高斯分布的熟知结果(见附录C),得

$$\overline{|n_k|^2}=\frac{Vk_BT}{2(a+bk^2)} \tag{10.2.20}$$

代入式(10.2.13)即有

$$C(\boldsymbol{r})=\frac{k_BT}{2V}\sum_k\frac{1}{a+bk^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10.2.21}$$

对于宏观尺度的体积,可将上式的求和化为积分($V=L^3$):

$$\sum_k\cdots=\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\int\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

于是式(10.2.21)化为

$$C(\boldsymbol{r})=\frac{k_BT}{2(2\pi)^3}\int\frac{1}{a+bk^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{10.2.22}$$

积分得

$$C(r)=\frac{k_BT}{4\pi b}\frac{1}{r}\mathrm{e}^{-r/\xi} \tag{10.2.23}$$

其中

$$\xi=\sqrt{\frac{b}{a}} \tag{10.2.24}$$

式(10.2.23)描述在相距为 $r$ 的两点密度涨落的关联. 根据式(10.2.23),当 $r<\xi$ 时两点密度涨落的关联是显著的,当 $r>\xi$ 时关联函数迅速衰减为零. 所以 $\xi$ 是关联的特征长度,称为关联长度. 由朗道关于 $a=a_0|T-T_c|$ 的假设可知,当 $t=\dfrac{T-T_c}{T_c}\to 0$ 时,

$$\xi\sim|t|^{-\nu},\nu=\frac{1}{2} \tag{10.2.25}$$

当 $t\to 0$ 时,关联长度趋于无穷. 这就是说,接近临界温度时,整个系统的密度涨落存在关联. 式(10.2.25)给出又一个临界指数. 由式(10.2.23)知,当关联长度趋于无穷时

$$C(r)\sim\frac{1}{r} \tag{10.2.26}$$

根据式(10.2.21),当 $t\to 0$ 时关联函数 $C(k)$ 在长波长极限($k\approx 0$)具有奇异性:

$$C(k)\sim k^{-2}(k\approx 0) \tag{10.2.27}$$

接近临界点时关联长度 $\xi$ 趋于无穷是临界现象的本质特征. 物质系统在临界点附近的许多特性都与关联长度的发散密切相关. 例如,根据式(10.2.5),分子数的涨落

$$\begin{aligned}\overline{(N-\overline{N})^2}&=\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\overline{[n(\boldsymbol{r})-\overline{n}(\boldsymbol{r})][n(\boldsymbol{r}')-\overline{n}(\boldsymbol{r}')]}\\&=\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'C(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=V\int \mathrm{d}\boldsymbol{R}C(\boldsymbol{R})\end{aligned} \tag{10.2.28}$$

将式(10.2.23)代入上式,积分得:

$$\overline{(N-\overline{N})^2}=\frac{k_B TV}{b}\xi^2 \tag{10.2.29}$$

上式说明临界点附近分子数涨落的反常增大是与关联长度的发散密切相关的.

将式(10.1.14)与上式比较,得

$$\kappa_T=\frac{1}{b}\left(\frac{V}{\overline{N}}\right)^2\xi^2 \tag{10.2.30}$$

因此，临界点附近等温压缩系数与关联长度的发散也是密切相关的.由上式可知，临界指数 $\gamma$ 与 $\nu$ 存在以下关系：

$$\gamma = 2\nu$$

这是朗道理论的结果.

现在讨论光的散射.当一道光射入气体或液体时，一部分受到散射而脱离原来的传播方向，使在原来传播方向上光的强度有所减弱，这就是光的散射.在不含杂质的透明物体中，假如没有密度涨落，光就只有折射和反射，所以光的散射是一种涨落现象.在一般情形下，密度涨落很小，光的散射也不显著.但当接近临界点时密度涨落反常地增大，光的散射特别强，使液体变为半透明的，称为临界乳光现象.现在根据朗道理论对此加以分析.

以 $\Gamma_{fi}$ 表波矢为 $\boldsymbol{K}_i$ 的入射光经流体散射后波矢变为 $\boldsymbol{K}_f$ 的散射率.可以证明：①

$$\Gamma_{fi} \propto \overline{\left| \int d\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{K}_f \cdot \boldsymbol{r}} [n(\boldsymbol{r}) - \bar{n}(\boldsymbol{r})] e^{i\boldsymbol{K}_i \cdot \boldsymbol{r}} \right|^2} \tag{10.2.31}$$

散射前后光波波矢大小并不改变，只是方向发生改变.以 $\boldsymbol{k}$ 表示散射光与入射光的波矢之差 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}_f - \boldsymbol{K}_i$.由图 10.1 容易看出 $\boldsymbol{k}$ 的大小为

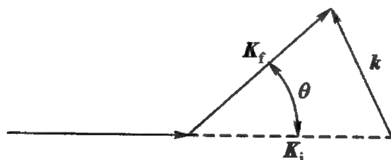



图 10.1

$$k = |\boldsymbol{K}_f - \boldsymbol{K}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \tag{10.2.32}$$

① 根据量子力学容易证明式(10.2.31).未学量子力学的读者，请暂时接受这一结果.

式中 $\lambda=\frac{2\pi}{|K_i|}$ 是入射光的波长，$\theta$ 是散射角．因此式(10.2.31)可以改写为

$$\begin{aligned}\Gamma_{fi} &\propto \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \overline{[n(\boldsymbol{r})-\bar{n}(\boldsymbol{r})][n(\boldsymbol{r}')-\bar{n}(\boldsymbol{r}')]} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} \\ &= \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' C(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} \\ &= V\int d\boldsymbol{R} C(R) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \end{aligned} \tag{10.2.33}$$

其中用了式(10.2.5)．将式(10.2.23)代入上式，积分得

$$\Gamma_{fi} \propto \frac{\xi^2}{1+k^2\xi^2} \tag{10.2.34}$$

根据式(10.2.32)，$k$ 与 $\lambda$ 成反比．当接近临界点关联长度 $\xi$ 变得与波长 $\lambda$ 可以比拟时，光的散射将变得非常强烈，使光不能透过介质而在介质内发生多重散射．这就是接近临界点时介质变为半透明的原因．由于 $k$ 的大小与散射角 $\theta$ 有关，当进一步接近临界点关联长度趋于无穷时，散射光不再均匀分布，向前散射($\theta\approx 0$)反常增大．图 10.2 是根据实验结果画出的散射光强度 $I(\theta,T)$ 随散射角 $\theta$ 和温度 $T$ 变化的示意图．

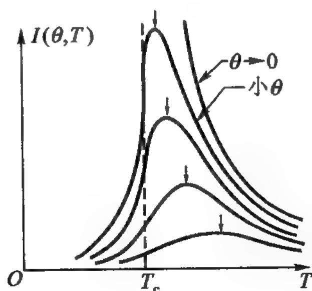



图 10.2

$I(\theta,T)$ 与 $\Gamma_{fi}$ 成正比．由(10.2.34)和(10.2.30)两式可得

$$\frac{1}{I(\theta,T)}\propto\frac{1}{\kappa_T}(1+\xi^2k^2) \tag{10.2.35}$$

以 $I^{-1}(\theta,T)$为纵坐标、$k^2$ 为横坐标,上式相应于直线方程.这是朗道理论的结果.实验结果显示 $I^{-1}(\theta,T)$对 $k^2$ 律的偏离.

我们就流体系统介绍了朗道临界点附近涨落的理论.将其中的粒子数密度换为自旋密度,铁磁系统在居里点附近的涨落可以完全类似地描述.例如,临界点附近流体系统的光散射与居里点附近铁磁系统的中子散射规律完全相同.中子不带电但具有磁矩,中子与铁磁系统的原子存在磁相互作用.自旋密度涨落导致的中子散射可以用与式(10.2.31)类似的公式描述.

前面介绍的朗道理论是近似的理论,其中对自由能密度的展开仅适用于涨落不很大的情形.因此在十分接近临界点时朗道理论得到的式(10.2.25～27)是不适用的.实验表明在 $T\to T_c$ 时

$$\xi\sim|T-T_c|^{-\nu} \tag{10.2.36}$$

$$C(r)\sim r^{-d+2-\eta} \tag{10.2.37}$$

$$C(h)\sim k^{-2+\eta}(k\approx 0) \tag{10.2.38}$$

其中 $\nu$、$\eta$ 是两个临界指数,$d$ 是空间维数.$\nu$ 的实验值为 0.6～0.7,$\eta$ 为 0.1.朗道理论的结果为 $\nu=0.5$,$\eta=0$.

朗道理论的结果虽然与实验结果存在差异,但二者总的趋势还是相同的.我们强调,趋近临界点时关联长度 $\xi$ 趋于无穷是临界现象的本质特征.热力学量在临界点的发散与关联长度的发散密切相关.关联长度趋于无穷使物质系统其它有限大小的微观特征长度(例如晶格常数)的影响都被抹去.这是普适性和标度律成立的根本原因.关联长度趋于无穷使整个系统的涨落存在关联,为物质系统新相的形成(长程有序的建立或消失)铺平了道路.

朗道理论是现象性的理论.70 年代建立的重正化群理论提供了从微观上计算临界指数的方法.研究已获得了很大的成功,但仍

有许多问题有待进一步研究和解决.有兴趣的读者请参看其它书籍.[①]

## §10.3 布朗运动理论

在显微镜下观察悬浮在液体中的微小颗粒(例如花粉),可看到颗粒不停地进行着无规则运动.这是植物学家布朗在 1827 年首先发现的,称为布朗运动.起初不了解布朗运动的原因.50 年之后在 1877 年德耳索才正确地指出,布朗运动是颗粒受到介质分子碰撞不平衡引起的.直到本世纪初,爱因斯坦(1905 年)、斯莫陆绰斯基(1906 年)和朗之万(1908 年)等发表了他们的理论,皮兰(1908 年)完成了他的实验工作,布朗运动才得到清楚的解释.

布朗颗粒是非常微小的宏观颗粒,其直径的典型大小为 $10^{-7}$m~$10^{-6}$m.颗粒不断受到液体介质分子的碰撞.在任一瞬间,一个颗粒受到介质分子从各方向的碰撞作用力一般说来是互不平衡的,颗粒就顺着净作用力的方向运动.由于分子运动的无规性,施加在颗粒上的净作用力涨落不定,力的方向和大小都不断发生变化,颗粒就不停地进行着无规则的运动.

首先讲述布朗运动的朗之万理论.为简单起见,只考虑颗粒的运动在一个水平方向的投影.

设颗粒的质量为 $m$,在时刻 $t$ 颗粒的坐标为 $x(t)$,介质分子施于颗粒的净作用力为 $f(t)$.用 $\mathscr{F}(t)$表示此外可能存在的其它外力,例如电磁力,又如颗粒在铅直方向运动时存在的重力.根据牛顿第二定律,颗粒的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=f(t)+\mathscr{F}(t) \tag{10.3.1}$$

---

① 例如,北京大学物理系《量子统计物理学》编写组,《量子统计物理学》,北京大学出版社,1987,第七章.

注意 $f(t)$ 随 $t$ 的变化是涨落不定的.对不同的颗粒,$f(t)$ 可以是完全不同的函数.对这类问题只能作统计的处理,即讨论大量布朗颗粒运动的平均情况,或者讨论对一个布朗颗粒多次测量的平均结果.

我们把 $f(t)$ 分为两部分.一部分为粘滞阻力 $-\alpha v$.粘滞阻力仍来自介质分子对颗粒的碰撞.当颗粒以速度 $v$ 运动时,颗粒在其前进的方向上将与更多的介质分子相碰,因此平均而言,将受到与其速度方向相反的粘滞阻力.当 $v$ 不大时,阻力的大小与颗粒的速度成正比.如果将颗粒看作半径为 $a$ 的小球,在粘滞系数为 $\eta$ 的流体中运动,则有

$$\alpha = 6\pi a\eta \tag{10.3.2}$$

上式称为斯托克斯公式.$f(t)$ 的另一部分是涨落力 $F(t)$,相当于分子对静止的布朗颗粒的碰撞净作用力.显然涨落力 $F(t)$ 可正可负,且正负具有相同的概率,因此其平均值 $\overline{F}(t)=0$.在作出这区分后,可将颗粒的运动方程表为

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F(t) + \mathscr{F}(t) \tag{10.3.3}$$

式(10.3.3)称为朗之万方程.

当不存在其它外力时,朗之万方程为

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F(t) \tag{10.3.4}$$

以 $x$ 乘全式,考虑到

$$x\ddot{x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2 - \dot{x}^2$$

可得

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(mx^2) - m\dot{x}^2 = -\frac{\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2 + xF(t) \tag{10.3.5}$$

将上式对大量颗粒求平均,即把大群颗粒的运动方程相加然后用颗粒数去除.加一横线表示求得的平均值,注意求平均与对时间求导数的次序可以交换,即

$$\overline{\frac{d}{dt}x^2} = \frac{d}{dt}\overline{x^2}, \overline{\frac{d}{dt}mx^2} = \frac{d}{dt}\overline{mx^2}$$

涨落力 $F(t)$与颗粒的位置无关,因此 $xF(t)$的平均值等于 $x$ 的平均值与$F(t)$的平均值的乘积.但 $F(t)$的平均值为零,故

$$\overline{xF(t)} = \bar{x} \cdot \bar{F}(t) = 0$$

在颗粒与介质达到热平衡的情形下,根据能量均分定理颗粒在 $x$ 方向的平均动能为

$$\frac{1}{2}\overline{m\dot{x}^2} = \frac{1}{2}kT$$

利用以上各结果,便可得到

$$\frac{d^2}{dt^2}\overline{x^2} + \frac{\alpha}{m}\frac{d}{dt}\overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0 \qquad (10.3.6)$$

式(10.3.6)是$\overline{x^2}$的二阶常系数线性非齐次微分方程,其通解为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha}t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m}t} + C_2 \qquad (10.3.7)$$

其中 $C_1$ 和 $C_2$ 是积分常数.$\frac{\alpha}{m}$的数值可估计如下.设布朗颗粒是半径为 $a$ 的小球,$m = \frac{4\pi}{3}\rho a^3$,则$\frac{\alpha}{m} = \frac{9\eta}{2a^2\rho}$.在皮兰的实验中,布朗颗粒(胶体物质)的密度 $\rho$ 为 $1.19\times10^3$ kg·m$^{-3}$,$a$ 的平均值为$3.67\times10^{-7}$ m,液体介质(水)的粘滞系数 $\eta$ 为 $1.14\times10^{-3}$ Pa·s.由此算得 $\alpha/m = 3.2\times10^7$ s$^{-1}$.因此在很短的时间后(例如 $t>10^{-6}$ s),式(10.3.7)的第二项便可忽略.如果假设所有的粒子在 $t=0$ 时都处在 $x=0$ 处,即 $x$ 描述颗粒的位移,便得 $C_2=0$.因此得

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha}t \qquad (10.3.8)$$

式(10.3.8)给出在经过时间 $t$ 后颗粒位移平方的平均值.

式(10.3.8)为皮兰的实验结果所证实.实验在显微镜下观察一个颗粒,记下这颗粒在时间间隔 $t$(例如 30 s)内在 $x$ 方向的位移.例如在时间间隔 0 至 $t$,$t$ 至 $2t$,$2t$ 至 $3t$,……,颗粒在 $x$ 方向

的位移分别为 $x_1, x_2, x_3, \cdots\cdots$. 由多次观测的数据便可求得位移平方的平均值$\overline{x^2}$. 结果证实$\overline{x^2}$与时间间隔 $t$ 成正比. 与粘滞系数 $\eta$ 成反比,与温度 $T$ 有关.

应当强调,$\overline{x^2}$与 $t$ 成正比是随机过程的典型结果. 在时间间隔 $t$ 内,颗粒实际上进行了无规的往复运动,$x$ 是颗粒的净位移. 如果颗粒的运动是单纯的机械运动,例如颗粒以某种平均速率 $(kT/m)^{1/2}$ 作机械运动,则经时间 $t$ 后,颗粒位移平方的平均值为

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{m}t^2$$

这时$\overline{x^2}$与 $t^2$ 成正比.

当存在大量布朗颗粒,其密度分布不均匀时,可观察到布朗颗粒的扩散. 扩散实际上是颗粒作布朗运动而产生位移. 现在再从扩散的观点研究颗粒的布朗运动.

为简单起见,仍然讨论一维问题. 以 $n(x,t)$表布朗颗粒的密度,以 $J(x,t)$表布朗颗粒的流量(单位时间内通过单位截面的颗粒数). 菲克定律给出

$$J = -D\,\nabla n \tag{10.3.9}$$

$D$ 是扩散系数. 连续方程是

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0 \tag{10.3.10}$$

两式联立,得

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\nabla^2 n \tag{10.3.11}$$

式(10.3.11)就是扩散方程. 设 $t=0$ 时,颗粒均位于 $x=0$ 处,即

$$n(x,0) = N\delta(x) \tag{10.3.12}$$

扩散方程(10.3.11)在初始条件(10.3.12)下的解为

$$n(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \tag{10.3.13}$$

上式表明,颗粒的密度分布是与 $t$ 有关的高斯分布. 随着 $t$ 的增加,颗粒逐渐向两边扩散. 由式(10.3.13)可求得颗粒位移平方的

平均值:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x,t)\mathrm{d}x = 2Dt \qquad (10.3.14)$$

上式与朗之万理论的结果(10.3.8)一致.两式比较可得,

$$D = \frac{kT}{\alpha} \qquad (10.3.15)$$

上式称为爱因斯坦关系.它给出温度为 $T$ 时颗粒在介质中的粘滞阻力系数 $\alpha$ 与扩散系数 $D$ 的关系.

爱因斯坦、斯莫陆绰斯基和朗之万等发展的布朗运动理论,不仅正确地说明了布朗运动的本质,而且预言了布朗运动的一系列特性.这些预言得到皮兰实验的完全证实.布朗运动是当时能够以最直接的方式把分子运动显示出来的物理过程.这些研究对物质原子论的确立曾经起过重要的历史作用.布朗运动是随机过程一个最简单的例子.布朗运动的研究为随机过程的研究开辟了道路.

布朗运动理论有广泛的应用,我们将在§10.5 介绍其中几个例子.

## §10.4　布朗颗粒动量的扩散和关联

上节根据朗之万方程(10.3.4)研究了布朗运动.由于方程含有随机的涨落力,朗之万方程是一个随机微分方程.它的解是一个随机函数.对于不同的颗粒,$x(t)$可以是完全不同的函数.朗之万理论研究位移平方的平均值$\overline{x^2}$,由涨落力的性质知$\overline{x\cdot F(t)}=0$,从而在方程中消去涨落力,将问题归结为求解方程(10.3.6).本节讨论布朗颗粒动量的扩散和关联,从中介绍时间关联函数的概念.

将方程(10.3.4)写成

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\gamma p + F(t) \qquad (10.4.1)$$

式中 $\gamma = \alpha/m$.以 $F_i(t)$和 $F_i(t+\tau)$分别表示在时刻 $t$ 和 $t+\tau$ 作

用于第 $i$ 个布朗颗粒的涨落力. 我们用$\overline{F(t)F(t+\tau)}$表示乘积 $F_i(t)F_i(t+\tau)$的系综平均值,即 $F_i(t)F_i(t+\tau)$对大量布朗颗粒的平均,称为涨落力 $F(t)$的时间关联函数:

$$\overline{F(t)F(t+\tau)} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} F_i(t)F_i(t+\tau) \tag{10.4.2}$$

可以想见,如果 $\tau$ 足够长,$F_i(t)$和 $F_i(t+\tau)$的取值将是互不关联的,即经过足够长的时间 $\tau$ 后,$F_i(t+\tau)$的正负和大小与 $F_i(t)$的正负和大小无关. 因此对于足够长的 $\tau$,乘积 $F_i(t)F_i(t+\tau)$的系综平均值为零. 但是如果 $\tau$ 足够小,$F_i(t+\tau)$与 $F_i(t)$将有某种依赖关系. 例如,$F_i(t+\tau)$和 $F_i(t)$符号相同的概率大于符号相异的概率. 这时 $F_i(t)F_i(t+\tau)$的系综平均值将异于零. 我们引入一个特征时间 $\tau_c$ 来表征这一特性:在 $\tau > \tau_c$ 时涨落力的时间关联函数$\overline{F(t)F(t+\tau)}$为零. $\tau_c$ 称为涨落力 $F(t)$的关联时间,它与 $F(t)$的涨落的平均周期具有相同的量级,是非常短的微观尺度的时间. 对于在 $\tau_c$ 量级的时间间隔内只有微小变化的物理量,涨落力的时间关联函数表现为 $\delta$ 函数:

$$\overline{F(t)F(t+\tau)} = 2D_p\delta(\tau) \tag{10.4.3}$$

上式的意义是,不同时刻的涨落力不存在关联. 在 $\tau=0$ 时上式左方为$\overline{F^2(t)}$,是涨落力平方的系综平均值,所以 $2D_p$ 是涨落力大小(强度)的量度. 我们在后面会看到 $D_p$ 是布朗颗粒的动量扩散系数.

以$\langle F(t)F(t+\tau)\rangle$表涨落力乘积的长时间平均值:

$$\langle F(t)F(t+\tau)\rangle = \lim_{T_0\to\infty}\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} F(t)F(t+\tau)\mathrm{d}t \tag{10.4.4}$$

在长时间 $T_0$ 内,颗粒将经历各种可能的涨落力作用,因而长时间平均值与系综平均值将相等,即

$$\langle F(t)F(t+\tau)\rangle = \overline{F(t)F(t+\tau)} \tag{10.4.5}$$

现在求解方程(10.4.1). 将方程两边乘以 $\mathrm{e}^{\gamma t}$,有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(p\mathrm{e}^{\gamma t})=\mathrm{e}^{\gamma t}F(t)$$

积分得

$$p(t)=p(0)\mathrm{e}^{-\gamma t}+\mathrm{e}^{-\gamma t}\int_0^t F(\xi)\mathrm{e}^{\gamma\xi}\mathrm{d}\xi \qquad (10.4.6)$$

对上式取系综平均，注意 $\overline{F}(\xi)=0$，即得

$$\overline{p}(t)=\overline{p}(0)\mathrm{e}^{-\gamma t} \qquad (10.4.7)$$

$\overline{p}(0)$是布朗颗粒动量初值的平均值（例如以 $\overline{p}(0)$的平均动量注入一束颗粒）．上式说明颗粒的平均动量在介质中将受阻尼而以速率 $1/\gamma$ 指数衰减．$1/\gamma$ 是布朗运动的另一特征时间．显然 $1/\gamma\gg\tau_c$，因为经过多次碰撞颗粒的平均动量才会有显著的改变．

动量的散差定义为

$$\overline{(\Delta p)^2}=\overline{[p(t)-\overline{p}(t)]^2} \qquad (10.4.8)$$

由(10.4.6)和(10.4.7)两式知

$$p(t)-\overline{p}(t)=\int_0^t \mathrm{d}\xi F(\xi)\mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi)}\mathrm{d}\xi \qquad (10.4.9)$$

故

$$\overline{(\Delta p)^2}=\int_0^t \mathrm{d}\xi\int_0^t \mathrm{d}\xi'\overline{F(\xi)F(\xi')}\mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi)}\mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi')} \qquad (10.4.10)$$

将式(10.4.3)代入，得

$$\overline{(\Delta p)^2}=2D_p\int_0^t \mathrm{d}\xi\mathrm{e}^{-2\gamma(t-\xi)}=\frac{D_p}{\gamma}[1-\mathrm{e}^{-2\gamma t}] \qquad (10.4.11)$$

在 $t\ll\frac{1}{\gamma}$时，可以作近似 $\mathrm{e}^{-2\gamma t}\approx1-2\gamma t$ 而将上式近似为

$$\overline{(\Delta p)^2}=2D_pt,\ \tau_c\ll t\ll\frac{1}{\gamma} \qquad (10.4.12)$$

上式说明，在 $\tau_c\ll t\ll\frac{1}{\gamma}$时，动量的数差与 $t$ 成正比．在§10.3 讨

论布朗颗粒位移平方的平均值得到类似结果时我们曾经强调，这是随机过程的典型结果.式(10.4.12)意味着，由于涨落力的作用布朗颗粒发生动量的扩散，$D_p$ 是动量扩散系数.

在 $t \gg \frac{1}{\gamma}$ 后，式(10.4.7)给出 $\bar{p}(t)=0$.这意味着在 $t \gg \frac{1}{\gamma}$ 后动量初值的影响就不存在，颗粒与介质达到热平衡.在 $\bar{p}(t)=0$ 时，$\overline{(\Delta p)^2}=\overline{p^2}$.因此由式(10.4.11)可得 $\overline{p^2}$ 的平衡值

$$\overline{p^2}=\frac{D_p}{\gamma} \tag{10.4.13}$$

根据能量均分定理在颗粒与介质达到热平衡后，

$$\frac{\overline{p^2}}{2m}=\frac{1}{2}kT \tag{10.4.14}$$

因此

$$D_p = m\gamma kT = \alpha kT \tag{10.4.15}$$

上式表明颗粒在介质中的阻尼系数与动量扩散系数成正比.在§10.3我们将介质对颗粒的作用力分为粘滞阻力和涨落力两部分.粘滞阻力导致颗粒动能的耗散和颗粒与介质达到热平衡，而涨落力导致动量的扩散，涨落力的强度由动量扩散系数量度.式(10.4.15)把二者联系起来了.这是涨落－耗散定理的一个例子.

现在讨论在 $t > \frac{1}{\gamma}$ 后布朗颗粒动量的时间关联函数 $\overline{p(t)p(t')}$.注意在 $t>\frac{1}{\gamma}$ 后，式(10.4.6)右方第一项可以忽略，故有

$$\begin{aligned}\overline{p(t)p(t')} &= \mathrm{e}^{-\gamma(t+t')}\int_0^t \mathrm{d}\xi \int_0^{t'} \mathrm{d}\xi' \overline{F(\xi)F(\xi')}\mathrm{e}^{\gamma(\xi+\xi')} \\ &= 2D_p \int_0^t \mathrm{d}\xi \int_0^{t'} \mathrm{d}\xi' \delta(\xi-\xi')\mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi)}\mathrm{e}^{-\gamma(t'-\xi')}\end{aligned} \tag{10.4.16}$$

如果 $t>t'$，先对 $\mathrm{d}\xi$ 积分：

$$\int_0^t \mathrm{d}\xi \mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi)}\delta(\xi-\xi')=\mathrm{e}^{-\gamma(t-\xi')}$$

代入式(10.4.16)再对 $d\xi'$ 积分,得

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma}[e^{-\gamma(t-t')} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

如果 $t<t'$,对 $d\xi'$ 积分后再对 $d\xi$ 积分,类似可得

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma}[e^{-\gamma(t'-t)} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

两式可合并为

$$\overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{\gamma}[e^{-\gamma|t-t'|} - e^{-\gamma(t+t')}]$$

在 $t$ 和 $t'$ 大于 $1/\gamma$ 时,上式第二项可以忽略而有

$$\begin{aligned}\overline{p(t)p(t')} &= \frac{D_p}{\gamma}e^{-\gamma|t-t'|} \\ &= mkTe^{-\gamma|t-t'|}\end{aligned} \tag{10.4.17}$$

最后一步用了式(10.4.15). 式(10.4.17)表明,虽然不同时刻的涨落力不存在关联,但不同时刻布朗颗粒的动量却存在相关性. 这是因为,动量是平均力和涨落力共同作用的结果,而且是积分的效应.

现在根据本节的分析讨论布朗颗粒的位移与上节的结果的比较. 经过时间 $t$ 后,布朗颗粒的位移为

$$x(t) = \frac{1}{m}\int_0^t p(\xi)d\xi$$

位移平方的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{x^2(t)} &= \frac{1}{m^2}\int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' \overline{p(\xi)p(\xi')} \\ &= \frac{kT}{m}\int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' e^{-\gamma|\xi-\xi'|}\end{aligned}$$

上式的积分可分为 $\xi>\xi'$ 和 $\xi'>\xi$ 两项之和,其积分区域分别为图10.3的Ⅰ和Ⅱ,即

$$\overline{x^2(t)} = \frac{kT}{m}\left[\int_0^t d\xi \int_0^\xi d\xi' e^{-\gamma(\xi-\xi')} + \int_0^t d\xi \int_\xi^t d\xi' e^{-\gamma(\xi'-\xi)}\right]$$

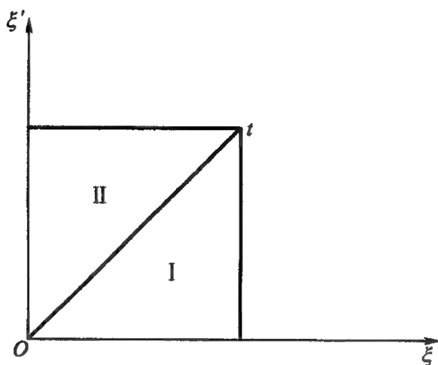



图 10.3

积分得

$$\overline{x^2(t)} = \frac{2kT}{m\gamma}t = \frac{2kT}{\alpha}t \tag{10.4.18}$$

上式与式(10.3.8)完全一致.

## §10.5 布朗运动简例

本节介绍布朗运动的几个例子.有的例子我们只作定性半定量的讨论.

**(一) 热噪声**

噪声问题是近代无线电线路技术中的重要问题.作为布朗运动的例子,这里只讨论热噪声.热噪声是电子在导体内的无规热运动引起的.设电路的电感为 $L$,外加电动势为 $\mathscr{V}$,电流为 $i$.导体内的离子振动对电子的散射(相当于液体介质分子对布朗颗粒的碰撞)产生一个等效电压 $v(t)$.等效电压 $v(t)$ 可分解为慢变部分 $-Ri$($R$ 是具有正值的常数)和涨落电压 $V(t)$.相应的朗之万方程为

$$L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}=\mathscr{V}-Ri+V(t) \tag{10.5.1}$$

上式是电磁学中熟知的 $LR$ 电路方程.如果将式(10.3.3)改写为

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\mathscr{F}-\alpha v+F(t) \tag{10.5.2}$$

比较可知,在代换

$$i\leftrightarrow v, L\leftrightarrow m, R\leftrightarrow \alpha, \mathscr{V}\leftrightarrow\mathscr{F}, V\leftrightarrow F \tag{10.5.3}$$

下,(10.5.1)和(10.5.2)两式完全等价.

涨落电压 $V(t)$的关联时间 $\tau_c$ 大体是电子在导体中的碰撞自由时间,在室温下是 $10^{-14}$s 的量级,远小于无线电微波的周期,因此 $V(t)$的时间关联函数可以用 δ 函数表达.由式(10.4.3)和(10.4.15)以及对应关系(10.5.3)知

$$\overline{V(t)V(t+\tau)}=2RkT\delta(\tau) \tag{10.5.4}$$

将 $V(t)$作傅氏变换:

$$\begin{aligned} V(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} V(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}\omega \\ V(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} V(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{10.5.5}$$

注意 $V(t)$是实数,因而 $V^*(\omega)=V(-\omega)$,可得

$$\overline{V(\omega)V^*(\omega')}=\frac{1}{(2\pi)^2}\iint \mathrm{d}t\mathrm{d}t'\overline{V(t)V(t')}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega' t'}$$

令 $t'=t+\tau$,上式可化为

$$\overline{V(\omega)V^*(\omega')}=\frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega')t}\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\tau\,\overline{V(t)V(t+\tau)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega'\tau}$$

将式(10.5.4)代入,得

$$\overline{V(\omega)V^*(\omega')}=\frac{kTR}{\pi}\delta(\omega-\omega') \tag{10.5.6}$$

式(10.5.6)称为尼奎斯定理.它指出涨落电压的不同频率分量是统计独立的,各频率电压涨落的方均值与电阻 $R$ 和温度 $T$ 成正比,与频率无关,称为白噪声.显然白噪声的性质源于涨落电压的

$\delta$关联性质.

### (二) 光学粘胶与多普勒致冷

§2.8 对获得低温的各种方法作了简略的介绍,其中提到 20 世纪 80 年代发展起来的激光致冷方法.作为布朗运动的例子,我们对多普勒致冷的原理作初步的介绍.

先介绍发生光的吸收和发射时光场对原子的辐射作用力.为简单起见,我们考虑二能级原子.以 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 表示原子的基态和激发态能级.令 $\hbar\omega_A = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\omega_A$ 称为原子在能级 $\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_1$ 之间的共振跃迁频率.设有频率为 $\omega_L$(接近 $\omega_A$)、波矢为 $\boldsymbol{k}_L$ 的激光投射在原子上.原子吸收能量为 $\hbar\omega_L$、动量为 $\hbar\boldsymbol{k}_L$ 的激光光子后将从能级 $\varepsilon_1$ 跃迁到能级 $\varepsilon_2$,并获得动量 $\hbar\boldsymbol{k}_L$.跃迁到能级 $\varepsilon_2$ 的原子可以通过激光的诱导发生受激辐射或者自发辐射回到能级 $\varepsilon_1$,然后再重新吸收激光光子而跃迁到能级 $\varepsilon_2$.吸收—辐射过程可以循环地进行.通过受激辐射回到能级 $\varepsilon_1$ 的原子发射能量为 $\hbar\omega_L$、动量为 $\hbar\boldsymbol{k}_L$ 的光子后,丧失了其在吸收中获得的动量.所以吸收—受激发射的循环不改变原子的动量.通过自发辐射回到能级 $\varepsilon_1$ 的原子发射能量为 $\hbar\omega_A$、动量大小为 $\hbar k_A$ 的光子,但光子动量的方向是随机的,多次自发发射的平均值为零.所以经过多次吸收—自发辐射循环的原子将从光场获得动量,其数值等于 $\hbar\boldsymbol{k}_L$ 乘以吸收—自发辐射循环的次数.计算表明,在高强度的激光作用下,激光光场对原子的平均辐射作用力(原子在单位时间内获得的动量)为 $\hbar\boldsymbol{k}_L\dfrac{\Gamma}{2}$. $\Gamma$ 是能级 $\varepsilon_2$ 的自发辐射系数,是原子的特征参量. $1/\Gamma$ 等于原子处在激发能级 $\varepsilon_2$ 的平均寿命.根据能量时间的不确定关系 $\Delta\varepsilon\Delta t \approx \hbar$, $\hbar\Gamma$ 是能级 $\varepsilon_2$ 的能级宽度.对于卤金属原子, $\Gamma$ 的典型大小为 $10^8\ \mathrm{s}^{-1}$.由此估算,对于 $\omega \approx 10^{15}\mathrm{s}^{-1}$ 的可见光,光场对原子的平均辐射作用力为 $10^{-19}\mathrm{N}$ 的量级,是原子重力的 $10^5$ 倍.由此可见,激光光场对原子的平均辐射作用力是很强的.

现在介绍多普勒致冷的原理.多普勒致冷是韩澍、萧洛和威兰德、德米尔特于 1975 年独立地提出来的.以 $v_z$ 表示二能级原子在 $z$ 方向的速度分量.设有频率为 $\omega_L$(略低于 $\omega_A$)分别沿 $\pm z$ 方向传播的两束激光投射在原子上.由于多普勒效应,对于传播方向与 $v_z$ 相同和相反的激光,原子看到的激光频率分别为 $\omega_L\left(1-\frac{|v_z|}{c}\right)$和 $\omega_L\left(1+\frac{|v_z|}{c}\right)$.由于 $\omega_L$ 低于 $\omega_A$,反向传播的光频更接近共振,原子将有更高的概率吸收反向传播的激光光子,并受到与其速度反向的平均辐射作用力.计算表明,在原子速度不大的情形下,平均辐射作用力$\overline{f_z}$表现为粘滞阻力,即$\overline{f_z}=-\alpha v_z$.另一方面,当原子从 $\varepsilon_2$ 通过自发辐射回到 $\varepsilon_1$ 随机地发射动量大小为 $\hbar k_A$ 的光子时,会受到方向不定的反冲作用力.反冲作用力的 $z$ 分量 $F_z$ 可正可负,正负具有相同的概率,平均值为零.所以原子 $z$ 方向的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}=-\alpha v_z+F_z \tag{10.5.7}$$

如果再加上沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向传播的激光光束,原子的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v_i}{\mathrm{d}t}=-\alpha v_i+F_i,\quad i=x,y,z \tag{10.5.8}$$

上式与式(10.3.4)相同,是布朗运动的朗之万方程.这意味着,由于多普勒效应,上述激光光场对原子的运动形成由光子构成的一种粘滞介质,称为光学粘胶.原子在光学粘胶中作布朗运动.

根据式(10.4.15),在光学粘胶中作布朗运动的原子,其温度的平衡值为

$$kT=\frac{D_p}{\alpha} \tag{10.5.9}$$

通过对 $\alpha$ 和 $D_p$ 的计算可以证明,由多普勒效应所能获得的最低

温度 $T_D$(称为多普勒极限)由下式给出：

$$kT_D = \frac{\hbar\Gamma}{2} \tag{10.5.10}$$

对于卤金属原子，$T_D$ 为 100 μK 的量级.

**(三) 磁光陷阱**

利用多普勒效应可以降低原子的平均动能或平衡温度，但在前述的光学粘胶中原子会扩散. 由式(10.3.14)知，经过时间 $t$、原子坐标 $x$ 分量的位移平方的平均值为$\overline{x^2} = 2Dt$，扩散系数 $D$ 由爱因斯坦关系 $D = \frac{kT}{\alpha}$ 给出. 据估算，温度接近 $T_D$ 时在几分之一秒内原子将扩散到线度为厘米量级的区域. 为了把原子囚禁在狭小的空间区域，朱棣文等在 1987 年首次建成了磁光陷阱.

我们以简化的一维模型介绍磁光陷阱的原理. 加一平行于 $z$ 轴的磁场 $\mathscr{B}_z$，并使 $\mathscr{B}_z$ 对坐标 $z$ 呈线性关系 $\mathscr{B}_z = \lambda z$($\lambda$ 为常数). 这意味着，在 $z>0$ 的区域磁场沿 $z$ 方向，而在 $z<0$ 的区域则沿 $-z$ 方向，磁场的大小随 $|z|$ 的增加而增加，在 $z=0$ 处磁场为零. 假设原子基态的角动量为零，因而基态能级是非简并的；激发态的角动量量子数 $j=1$，由于量子数 $m_j$ 可以取 $-1$、$0$、$1$ 三个可能值，在没有外加磁场的情形下，激发态能级 $\varepsilon_2$ 的简并度为 3. 在前述的外磁场中，由于塞曼效应，$\varepsilon_2$ 分裂为三个能级 $\varepsilon_{2,m_j} = \varepsilon_2 + \frac{e\hbar}{2m}B_z m_j$. 在 $z>0$ 的区域能级 $\varepsilon_{2,-1} = \varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m}|B_z|$ 的能量最低，而在 $z<0$ 的区域能级 $\varepsilon_{2,1} = \varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m}|B_z|$ 的能量最低. 如果加上频率为 $\omega_L$($\omega_L$ 低于能级 $\varepsilon_2 - \frac{e\hbar}{2m}|B_z|$ 与能级 $\varepsilon_1$ 之间的共振频率)、沿 $-z$($+z$)方向传播的右(左)圆偏振的激光光束，在 $z>0$ 的区域，处在能级 $\varepsilon_1$ 的原子有较高的概率吸收沿 $-z$ 方向传播，右圆偏振的光子跃迁到能级 $\varepsilon_{2,-1}$，然后通过自发辐射回到 $\varepsilon_1$ 而

完成 $\varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_{2,-1}$ 的吸收—自发辐射循环.如前所述,经过多次吸收—自发辐射循环,原子将受到 $-z$ 方向的平均辐射作用力.类似地,在 $z<0$ 的区域原子经过多次 $\varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_{2,1}$ 的吸收—自发辐射循环将受到 $z$ 方向的平均辐射作用力.由于 $|B_z|$ 随 $z$ 的增加而增加,在一定范围,$|z|$ 愈大 $\varepsilon_{2,\pm1}-\varepsilon_1$ 愈接近 $\hbar\omega_L$,相应的吸收概率也愈大,使平均辐射力与 $z$ 呈线性关系 $-Kz$.加上源于多普勒效应的粘滞阻力,原子所受的平均辐射力为 $\bar{f}_z=-Kz-\alpha v_z$.推广到三维空间,可得原子在磁光陷阱中所遵从的朗之万方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v_i}{\mathrm{d}t}=-Kx_i-\alpha v_i+F_i(t),\quad i=x,y,z \tag{10.5.11}$$

上式与式(10.3.3)等价.外力 $-Kx_i$ 形成简谐势 $\frac{1}{2}K(x^2+y^2+z^2)$.在简谐势阱中原子 $x$ 方向的平均势能等于其平均动能.由此可知原子 $x$ 方向位移平方的平均值可由下式确定:

$$K\overline{x^2}=kT=\frac{D_p}{\alpha} \tag{10.5.12}$$

朱棣文于 1987 年首次建成的磁光陷阱囚禁了约 $10^7\sim10^8$ 个原子.

实验测得磁光陷阱中原子的平衡温度远低于前述的多普勒极限温度,可达 μK 的量级.这意味着,在磁光陷阱中可能存在较多普勒致冷更为有效的冷却机制.后来德里巴特、坦瑙吉和朱棣文独立地提出其中存在的偏振梯度机制.根据理论分析,偏振梯度致冷所能获得的极限温度 $T_R$ 取决于原子吸收或发射一个光子时的反冲能量:

$$\frac{kT_R}{2}=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{10.5.13}$$

$T_R$ 称为反冲温度.对于卤金属原子,$T_R$ 为几百 nK 的量级.人们还提出了获得低于 $T_R$ 的温度的可能方案.对激光致冷和激光操

控原子有兴趣的读者，请参看有关文献.[①]

顺便提及，朗之万方程也被应用于研究激光. 激光光场的场模和激活原子的电子遵从耦合的朗之万方程. 由于电子可以瞬时地跟随光场运动，绝热消去原子变量后，在一定近似下可以得到形式为

$$\dot{B} = GB - CB^{+}BB + F \tag{10.15.14}$$

的非线性朗之万方程. 式中 $B$ 描述场模，$G$ 和 $C$ 是与抽运强度、原子的自发衰变系数和光腔的衰减系数等有关的特征参量，$F$ 是涨落力. 当增加抽运强度，使由 $G<0$ 变到 $G>0$ 时，光场会发生非平衡相变，由无序状态（自发辐射为主）转变到有序状态（受激辐射为主）. 两状态的光场具有完全不同的统计性质，转变是通过激活原子的自组织完成的. 以激光为原型，哈肯发展了协同学理论[②]，广泛应用于研究非线性系统（流体力学、化学、生物等等）的自组织过程.

## 习　　题

10.1　试从式(10.1.10)出发，以 $\Delta p$、$\Delta S$ 为自变量，证明

$$W \propto e^{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2}$$

从而证明：

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$$

10.2　利用式(10.1.12)求得的 $\overline{(\Delta T)^2}$、$\overline{(\Delta V)^2}$ 和 $\overline{\Delta T \Delta V}$ 证明：

$$\overline{(\Delta T \Delta S)} = kT$$

$$\overline{(\Delta p \Delta V)} = -kT$$

---

① Chu, S., *Rev. Mod. Phys.* 70, 685(1998); Cohen－Tannoudji, C. N., *Rev. Mod. Phys.* 70,707(1998); *Phillips*, W.O., *ibid*, 721(1998).

② Haken, H., *Synergetics*, Springer－Verlag, 1983.

$$\overline{(\Delta S\Delta V)}=kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\overline{(\Delta p\Delta T)}=\frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

10.3　试证明开系涨落的基本公式

$$W\propto e^{-\frac{\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V+\Delta\mu\Delta N}{2kT}}$$

并据此证明，在 $T$、$V$ 恒定时

$$\overline{(\Delta N)^2}=kT\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V},\overline{(\Delta\mu)^2}=kT\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$\overline{\Delta N\Delta\mu}=kT$$

10.4　试证明，对于磁介质，有

$$W\propto e^{-\frac{C_{\mathscr{M}}}{2kT^2}(\Delta T)^2-\frac{\mu_0}{2kT}\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathscr{M}}\right)_T(\Delta\mathscr{M})^2}$$

并据此证明

$$\overline{(\Delta T\Delta\mathscr{M})}=0,\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_{\mathscr{M}}},\overline{(\Delta\mathscr{M})^2}=\frac{kT}{\mu_0}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial\mathscr{H}}\right)_T$$

10.5　如果将热力学基本方程表为

$$dE=\sum_i Y_i dy_i$$

其中 $y_i$ 是热力学广义坐标(例如 $S$、$V$、$N$、$\mathscr{M}$)等，$Y_i$ 是相应的广义力(例如 $T,p,\mu,\mu_0\mathscr{H}$ 等)，试证明涨落的基本公式可表为

$$W\propto e^{-\sum_i\Delta Y_i\Delta y_i/2kT}$$

并证明：

$$\overline{\Delta y_i\Delta y_k}=kT\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}$$

$$\overline{\Delta Y_i\Delta Y_k}=kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i}\right)_{y_j}$$

$$\overline{\Delta y_i\Delta Y_k}=kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}=kT\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_k}\right)_{y_j}=kT\delta_{ik}$$

〔参阅：Z. Yan(严子浚)和 J. Chen(陈金灿)，*J. Chem. Phys*. 96(1992)，3170.〕

10.6　在 18 ℃的温度下，观察半径为 $0.4\times10^{-6}$ m 的粒子在粘滞系数

为 $2.78\times10^{-3}$ Pa·s 的液体中的布朗运动. 测得粒子在时间间隔 10 s 的位移平方的平均值为

$$\overline{x^2}=3.3\times10^{-12}\,\mathrm{m}^2$$

试根据这些数据求玻尔兹曼常量 $k$ 的值.

〔答:$k=1.19\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$〕

10.7　电流计带有用细丝悬挂的反射镜. 由于反射镜受到气体分子碰撞而施加的力矩不平衡,反射镜不停地进行着无规则的扭摆运动. 根据能量均分定理,反射镜转动角度 $\varphi$ 的方均值 $\overline{\varphi^2}$ 满足

$$\frac{1}{2}A\,\overline{\varphi^2}=\frac{1}{2}kT$$

对于很细的石英丝,弹性系数 $A=10^{-13}\,\mathrm{N\cdot m\cdot rad^{-2}}$,计算在 300 K 下的 $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$.

〔答:$\sqrt{\overline{\varphi^2}}=2\times10^{-4}\,\mathrm{rad}$〕

10.8　三维布朗颗粒在各向同性介质中运动,朗之万方程为

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}=-\gamma p_i+F_i(t),\quad i=1,2,3$$

其涨落力满足

$$\overline{F_i(t)}=0,\overline{F_i(t)F_j(t')}=2m\gamma kT\delta_{ij}\delta(t-t')$$

试证明,经过时间 $t$ 布朗颗粒位移平方的平均值为

$$\overline{[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(0)]^2}=\sum_i\overline{[x_i-x_i(0)]^2}=\frac{6kT}{m\gamma}t$$

10.9　在均匀恒定的外电场 $\mathscr{E}$ 作用下,电荷量为 $e$,质量为 $m$ 的布朗颗粒在流体中运动,运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=-\alpha v+e\mathscr{E}+F(t)$$

$\alpha$ 是粘滞阻力系数,$F(t)$是随机力. 达到稳恒状态时,颗粒的平均速度为 $\bar{v}=e\mathscr{E}/\alpha$. 以 $\mu\equiv\bar{v}/\mathscr{E}$ 表迁移率. 试证明迁移率 $\mu$ 与扩散系数 $D$[见式(10.3.15)]间存在关系

$$\frac{\mu}{D}=\frac{e}{kT}$$

上式称为爱因斯坦关系.

10.10　考虑布朗颗粒在铅直方向的运动. 取 $z$ 轴(向上)沿铅直方向,朗

之万方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}=-\alpha v_z-mg+F_z(t)$$

(i) 试证明,达到定常状态后,布朗颗粒的平均速度为

$$\overline{v_z}=-\frac{mg}{\alpha}$$

(ii) 达到定常状态后,布朗颗粒的流量为零,即

$$J_z=-D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}+n\overline{v}_z=0$$

其中 $n(z)$为布朗颗粒的密度.试由此导出达到定常状态布朗颗粒按高度的分布.

[答:$n=n_0\mathrm{e}^{-\frac{mg}{kT}z}$.]

# 第十一章　非平衡态统计理论初步

## §11.1　玻耳兹曼方程的弛豫时间近似

第六章至第九章讲述了平衡态的统计理论.平衡态是热运动的一种特殊状态.为了更深刻地认识热运动的规律,也由于在许多重要的实际问题中物质系统处在非平衡态,需要研究非平衡态的统计理论.在研究平衡态时,根据普遍的论据就可以求得分布函数,进而求得微观量的统计平均值.建立非平衡态统计理论则要困难得多.从19世纪麦克斯韦、玻耳兹曼的工作开始,非平衡态统计理论的发展经历了艰难而缓慢的历程,目前已取得了许多重要成就,成为当前理论物理发展前沿之一.作为基础课程,我们限于讲述气体动理学理论.它的传统研究对象是稀薄气体,目前也被广泛应用于固体物理、等离子体物理和天体物理等领域.

宏观热现象最重要的特征是它的不可逆性,例如处在非平衡态的孤立系统会自发地趋于平衡状态.非平衡态统计理论要对趋向平衡的不可逆性提供统计的解释,并分析平衡态得以建立的条件.在趋向平衡的过程中会发生诸如物质、动量和能量的输运过程.对于偏离平衡不远的情形,根据实验结果已经建立了输运过程的现象性理论.非平衡统计理论要导出这些现象性规律,并将现象性理论中出现的输运系数与物质的微观结构联系起来.

基础物理讲述输运过程的初级理论.初级理论根据分子碰撞和自由程的概念对过程进行分析,能够半定量地阐明过程的基本特征,但数值结果不够准确.在统计物理课程中,我们要求出非平衡态的分布函数,由非平衡态分布函数求微观量的统计平均值.为

此，首先要导出非平衡态分布函数所遵从的方程. §11.4 将导出这个方程，称为玻耳兹曼积分微分方程，简称玻耳兹曼方程或玻氏积分微分方程. 导出玻耳兹曼方程时需要详细计算分子碰撞引起的分布函数的变化率. 本节将引进一个参量——弛豫时间来表征分布函数的碰撞变化率，由此得到的方程称为玻耳兹曼方程的弛豫时间近似.

如前所述，当气体分子的平均热波长远小于分子间的平均距离，即

$$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1$$

时，可以将分子看作经典粒子，用坐标和动量描述它的微观运动状态. 我们用

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \tag{11.1.1}$$

表示在时刻 $t$ 位于体积元 $\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 和速度间隔 $\mathrm{d}\omega=\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 内的分子数. 所取的 $\mathrm{d}\tau$ 和 $\mathrm{d}\omega$ 从微观看应足够大，使其中含有大量分子，但从宏观看又足够小使之可看作宏观的点. 这显然是可以做到的. 例如取 $\mathrm{d}\tau$ 为 $10^{-10}\,\mathrm{cm}^3$，从宏观看这无疑可认作一点，但在标准状态下其中仍然含有 $10^9$ 个分子. 式(11.1.1)给出的分子数是 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的统计平均值.

经过时间 $\mathrm{d}t$ 之后，在时刻 $t+\mathrm{d}t$，位于同一体积元 $\mathrm{d}\tau$ 和速度间隔 $\mathrm{d}\omega$ 内分子数将变为

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t+\mathrm{d}t)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

取 $\mathrm{d}t$ 足够小，将上式作泰勒展开，只取头两项，得

$$\left[f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)+\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}t\right]\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

两式相减得在 $\mathrm{d}t$ 时间内 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的增加为

$$\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \tag{11.1.2}$$

$\frac{\partial f}{\partial t}$表示分布函数随时间的变化率. 分布函数随时间变化有两个原

因.一个原因是分子的运动,分子具有的速度使其位置随时间而改变,当存在外场时分子具有的加速度使分子的速度随时间而改变,这两者都引起 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的改变;另一个原因是分子相互碰撞引起分子速度的改变,使 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内的分子数发生改变.

首先计算由于运动引起的 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的变化.以 $x$、$y$、$z$、$v_x$、$v_y$、$v_z$ 为直角坐标构成一个六维空间.这六维空间的体积元 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 是以六对平面 $(x, x+\mathrm{d}x)$, $(y, y+\mathrm{d}y)$, $\cdots$, $(v_z, v_z+\mathrm{d}v_z)$ 为边界的.要计算在 $\mathrm{d}t$ 时间内,由于运动引起 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的变化,需要计算在 $\mathrm{d}t$ 时间内有多少分子通过这六对平面.先考虑在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $x$ 平面中的"面积"$\mathrm{d}A=\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 进入 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内的分子数.这些分子必位于以 $\mathrm{d}A$ 为底,以 $\dot{x}\mathrm{d}t$ 为高的柱体内.这柱体内的分子数是

$$(f\dot{x})_x\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

这是在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $x$ 平面上的"面积"$\mathrm{d}A$ 进入 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 的分子数.同样,在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $x+\mathrm{d}x$ 平面而走出 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 的分子数是

$$(f\dot{x})_{x+\mathrm{d}x}\mathrm{d}t\mathrm{d}A=\left[(f\dot{x})_x+\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})\mathrm{d}x\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

两式相减,得到通过一对平面 $x$ 和 $x+\mathrm{d}x$ 进入 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 的净分子数为

$$-\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})\mathrm{d}x\mathrm{d}t\mathrm{d}A=-\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})\mathrm{d}t\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

根据类似的讨论可得,在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过一对平面 $v_x$ 和 $v_x+\mathrm{d}v_x$ 进入 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 的分子数为

$$-\frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x)\mathrm{d}t\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

在 $\mathrm{d}t$ 时间内,通过六对平面进入 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内的分子数则为

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(fv_x)+\frac{\partial}{\partial y}(fv_y)+\frac{\partial}{\partial z}(fv_z)+\frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x)+\frac{\partial}{\partial v_y}(f\dot{v}_y)+\frac{\partial}{\partial v_z}(f\dot{v}_z)\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \tag{11.1.3}$$

这就是在 $\mathrm{d}t$ 时间内，由于运动引起的 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$ 内分子数的变化.

式(11.1.3)可以化简. 分子的坐标 $\boldsymbol{r}$ 与其速度$\boldsymbol{v}$是相互独立的变量，因此$\partial v_x/\partial x=\partial v_y/\partial y=\partial v_z/\partial z=0$. 设作用于一个分子的外力为 $m\boldsymbol{F}(mX,mY,mZ)$，$m$ 是分子的质量. 牛顿第二定律给出

$$\dot{v}_x=X,\dot{v}_y=Y,\dot{v}_z=Z \tag{11.1.4}$$

在一般问题中所遇到的外力是重力或电磁力. 重力与速度无关. 当分子带有电荷 $e$，处在电磁场中时，分子所受的洛伦兹力为

$$m\boldsymbol{F}=e(\boldsymbol{\varepsilon}+\boldsymbol{v}\times\mathscr{B}) \tag{11.1.5}$$

洛伦兹力与速度有关，但 $x$ 方向的分力 $X$ 与 $x$ 方向的速度 $v_x$ 无关. 因而 $\dot{v}_x$ 与 $v_x$ 无关. 在以后的讨论中我们假设 $F$ 满足以下条件

$$\frac{\partial X}{\partial v_x}+\frac{\partial Y}{\partial v_y}+\frac{\partial Z}{\partial v_z}=0 \tag{11.1.6}$$

显然，重力和电磁力都满足这个条件. 在这条件下，式(11.1.3)可简化为

$$-\left[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}\right.$$
$$\left.+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right]\mathrm{d}t\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \tag{11.1.7}$$

亦即由于运动引起的分布函数的变化率为

$$-\left[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right] \tag{11.1.8}$$

§11.4 将详细讨论分布函数的碰撞变化率. 本节对此只作现象性的讨论. 分子的碰撞是非常频繁的(参阅习题 11.4)，它使系统首先在各宏观小的区域内建立平衡. 系统在整体上达到平衡则要通过诸如扩散、热传导等缓慢得多的过程才能实现. 这种速率上的差别使我们可以引入局域平衡的概念. 假设平衡状态下分子遵从麦玻分布，则局域平衡的分布函数仍可表为

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}(v-v_0)^2} \tag{11.1.9}$$

的形式，只是其中 $n$、$T$、$v_0$ 等可以是坐标 $r$ 和时间 $t$ 的缓变函数.当分布函数 $f$ 与局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 存在偏离 $f-f^{(0)}$ 时，分子碰撞将使偏离迅速减小.我们假设，分子碰撞引起偏离的碰撞变化率与偏离成正比，即

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}(f-f^{(0)})\right]_c=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11.1.10}$$

式中 $1/\tau_0$ 是比例常数，$\tau_0$ 具有时间的量纲.积分得

$$f(t)-f^{(0)}=[f(0)-f^{(0)}]e^{-\frac{t}{\tau_0}} \tag{11.1.11}$$

上式表明，碰撞使分布函数对局域平衡分布函数的偏离经时间 $\tau_0$ 后减少为初始偏离的 e 分之一.$\tau_0$ 称为弛豫时间，一般是 $v$ 的函数，进一步简化可假设 $\tau_0$ 是常数，以 $\bar{\tau}_0$ 表示.这相当于对 $\tau_0$ 取某种平均值.$\bar{\tau}_0$ 与分子在两次连续碰撞之间所经历的平均自由时间具有相同的量级.

由(11.1.8)和(11.1.10)二式得

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11.1.12}$$

式(11.1.12)是玻耳兹曼方程的弛豫时间近似.

对于定常的状态，$\frac{\partial f}{\partial t}=0$.由上式得

$$v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11.1.13}$$

下面两节将讨论式(11.1.13)的应用.

## §11.2　气体的粘滞现象

现在应用玻耳兹曼方程的弛豫时间近似(11.1.13)式讨论气体的粘滞现象.

设气体以宏观速度 $v_0$ 沿 $y$ 方向流动,如图 11.1 所示.考虑平面 $x=x_0$,称 $x>x_0$ 的一方为 $x_0$ 平面的正方,$x<x_0$ 的一方为 $x_0$ 平面的负方.实验发现,流速较快的正方气体将带动流速较慢的负方气体,使正方气体的流速减慢,负方气体的流速增快.这现象称为粘滞现象.以 $p_{xy}$ 表示正方气体通过单位面积施于负方气体的作用力,其中指标 $x$ 标志平面的法线方向,指标 $y$ 标志力的方向.根据牛顿第三定律,负方气体通过单位面积施于正方气体的力为 $-p_{xy}$.牛顿粘滞定律给出,作用力 $p_{xy}$ 与宏观流动速度的梯度成正比:

$$p_{xy}=\eta\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}\tag{11.2.1}$$

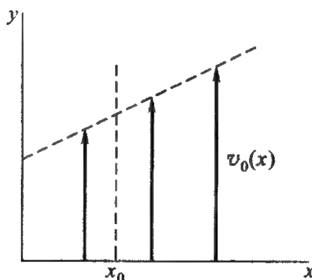



图　11.1

$\eta$ 称为粘滞系数,其单位为 Pa·s.

从微观看,气体分子的速度具有各种大小和方向.气体流动的宏观速度是分子速度的平均值.对于以宏观速度 $v_0$ 沿 $y$ 方向流

动的气体,有

$$\bar{v}_x = 0, \bar{v}_y = v_0, \bar{v}_z = 0$$

$v_0$ 随 $x$ 增加意味着,平均而言 $x_0$ 平面正方的分子较负方的分子有较大的 $y$ 方向的动量 $mv_y$.气体在流动过程中,由于原来在 $x_0$ 平面正方的分子可能穿过 $x_0$ 平面进入负方,原来在 $x_0$ 平面负方的分子也有可能穿过 $x_0$ 平面进入正方,总的平均效果将使 $y$ 方向的动量由正方输运到负方去.根据牛顿第二定律,正方气体通过单位面积施于负方气体的力 $p_{xy}$ 等于在单位时间内通过单位面积从正方输运到负方的净动量.

由式(7.3.16)可得,在单位时间内通过单位面积由负方进入正方,速度在 d$\omega$ 范围内的分子数为

$$\mathrm{d}\Gamma = v_x f \mathrm{d}\omega \tag{7.3.16}$$

其中每一分子所携带的 $y$ 方向动量为 $mv_y$.将各种速度范围的分子所输运的动量相加,便得在单位时间内、通过单位面积由于分子由负方进入正方而由负方输运到正方的动量为

$$\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} mv_x v_y f \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

同理,在单位时间内通过单位面积由于分子由正方进入负方而由正方输运到负方的动量为

$$-\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} mv_x v_y f \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

两者相减就得到,在单位时间内通过单位面积,由正方输运到负方的净动量为

$$p_{xy} = -\iiint_{-\infty}^{+\infty} mv_x v_y f \mathrm{d}\omega \tag{11.2.2}$$

如果气体沿 $y$ 方向流动的宏观速度是均匀的而不是 $x$ 的函数,气体将处在平衡状态.在这种情形下分布函数是麦氏分布(习题 7.8).

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}[v_x^2+(v_y-v_0)^2+v_z^2]} \tag{11.2.3}$$

其中 $v_0$ 是常数.将式(11.2.3)代入式(11.2.2),由于被积函数是 $v_x$ 的奇函数,积分得 $p_{xy}=0$.这表明,当不存在速度梯度时气体内部没有切面方向的应力.这是与实际相符的.

如果气体流动的宏观速度随 $x$ 而异,局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 仍可表为(11.2.3)的形式,只是其中的 $v_0$ 是 $x$ 的函数.显然局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 并不是方程(11.1.13)的解.因为将 $f^{(0)}$ 代入该方程,右方为零而左方非零.现在要由方程(11.1.3)求定常状态的非平衡分布函数 $f$.在所考虑的情形下,没有外力且 $f$ 只是 $x$ 的函数,式(11.1.13)简化为

$$v_x\frac{\partial f}{\partial x}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11.2.4}$$

假设速度梯度 $\frac{\partial v_0}{\partial x}$ 很小,因而 $\frac{\partial f}{\partial x}$ 也很小.这时 $f$ 对 $f^{(0)}$ 的偏离很小.令

$$f=f^{(0)}+f^{(1)} \tag{11.2.5}$$

其中 $f^{(1)}\ll f^{(0)}$.将式(11.2.5)代入式(11.2.4),只保留一级小量,可得

$$v_x\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x}=-\frac{f^{(1)}}{\tau_0} \tag{11.2.6}$$

考虑到式(11.2.3),上式可表为

$$f^{(1)}=-\tau_0 v_x\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x}=\tau_0 v_x\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y}\cdot\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x} \tag{11.2.7}$$

即

$$f=f^{(0)}+\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y}v_x\tau_0 \tag{11.2.8}$$

将上式代入式(11.2.2),注意 $f^{(0)}$ 代入后积分为零,即有

$$p_{xy}=-\int_{-\infty}^{+\infty}mv_x^2v_y\tau_0\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y}\cdot\frac{\mathrm{d}v_0}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}\omega$$

与式(11.2.1)比较,得粘滞系数 $\eta$ 为

$$\eta=-m\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y}\mathrm{d}\omega \tag{11.2.9}$$

利用分部积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_y \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y}\mathrm{d}v_y=[f^{(0)}v_y]_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)}\mathrm{d}v_y$$
$$=-\int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)}\mathrm{d}v_y$$

可得

$$\eta=m\bar{\tau}_0\int v_x^2 f^{(0)}\mathrm{d}\omega=nm\bar{\tau}_0\overline{v_x^2} \tag{11.2.10}$$

其中 $\bar{\tau}_0$ 是 $\tau_0$ 的某种平均值,$\overline{v_x^2}$ 是在局域平衡分布

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}[v_x^2+(v_y-v_0)^2+v_z^2]}$$

下 $v_x^2$ 的平均值.易知 $\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}=\frac{1}{2}kT$.因此式(11.2.10)可表为

$$\eta=nkT\bar{\tau}_0 \tag{11.2.11}$$

现在根据式(11.2.11)作一些定性的讨论.前面说过,弛豫时间 $\bar{\tau}_0$ 与分子在两次连续碰撞之间所经历的时间具有相同的量级.以 $\bar{l}$ 表分子在两次连续碰撞之间走过的平均路程,$\bar{v}$ 表分子的平均速率,则

$$\bar{l}=\bar{v}\bar{\tau}_0 \tag{11.2.12}$$

因此,式(11.2.11)可表为

$$\eta=nkT\frac{\bar{l}}{\bar{v}} \tag{11.2.13}$$

平均自由程 $\bar{l}$ 与单位体积中的分子数 $n$ 成反比(习题 11.8).平均速度 $\bar{v}$ 与$\sqrt{T}$成正比,因此由上式可得

$$\eta\propto\sqrt{T} \tag{11.2.14}$$

上式表明,在温度一定时,$\eta$ 与压强无关.这结论麦克斯韦在 1860 年首先从理论上得到,后来才得到实验的证实.

现在我们将式(11.2.10)与初级理论的结果进行比较.假设 $v_0$ 很小,令 $\overline{v_x^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}$;忽略平均速率与方均根速率的差别,令 $\overline{v^2}=(\bar{v})^2$;再令 $\bar{v}\tau_0=\bar{l}$,即可由式(11.2.10)得到

$$\eta=\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{l} \tag{11.2.15}$$

式(11.2.15)就是初级理论得到的结果.

## §11.3　金属的电导率

本节应用玻耳兹曼方程的弛豫时间近似讨论金属中自由电子的导电问题.

设在金属内部存在一个恒定且均匀的沿 $z$ 方向的电场.实验发现,电流密度 $J_z$ 与电场 $\mathscr{E}_z$ 成正比,

$$J_z=\sigma\mathscr{E}_z \tag{11.3.1}$$

$\sigma$ 是金属的电导率.式(11.3.1)称为欧姆定律.

以 $f$ 表示单位体积内动量为 $p$ 的一个量子态上的平均电子数,则单位体积内速度间隔 $\mathrm{d}\omega$ 内的平均电子数为

$$f\frac{2m^3}{h^3}\mathrm{d}\omega$$

其中的因子 2 是考虑到电子自旋的两个可能取向而引入的.电流密度 $J_z$ 等于在单位时间内通过单位截面的电子数乘以电子所携带的电荷 $-e$,即

$$J_z=(-e)\int fv_z\frac{2m^3\mathrm{d}\omega}{h^3} \tag{11.3.2}$$

如果不存在外电场 $\mathscr{E}_z$,$f$ 就是通常的费米分布,以 $f^{(0)}$ 表示,

$$f^{(0)}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\mu\right)}+1} \tag{11.3.3}$$

如果将上式代入式(11.3.2),由于被积函数是 $v_z$ 的奇函数,积分

得 $J_z=0$. 这表明,当不存在外电场时金属内部没有宏观的电流. 这是与实际相符的.

存在外电场时,定常状态下电子的分布函数 $f$ 由方程(11.1.13)确定. 在所讨论的情形下,式(11.1.13)可简化为

$$-\frac{e\mathscr{E}_z}{m}\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11.3.4}$$

假设外电场很弱,$f$ 对 $f^{(0)}$ 的偏离很小,可将 $f$ 表为

$$f=f^{(0)}+f^{(1)} \tag{11.3.5}$$

其中 $f^{(1)}\ll f^{(0)}$. 将上式代入式(11.3.4),只保留一级小量,得:

$$\frac{e\mathscr{E}_z}{m}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}=\frac{f^{(1)}}{\tau_0}$$

因此

$$f=f^{(0)}+\frac{e\mathscr{E}_z}{m}\tau_0\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \tag{11.3.6}$$

将上式代入式(11.3.2),第一项 $f^{(0)}$ 代入后积分为零,故得

$$J_z=-\frac{e^2\mathscr{E}_z}{m}\int\tau_0 v_z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}\frac{2m^3\mathrm{d}\omega}{h^3}$$

对于费米分布,$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}$仅在 $\varepsilon\approx\mu$ 附近不为零. 这意味着,仅 $\varepsilon\approx\mu$ 附近的电子对电导率有贡献. 因此可以在上式中令 $\tau_0$ 等于 $\varepsilon\approx\mu$ 处的 $\tau_0$ 值,以 $\tau_F$ 表示. 这样

$$J_z=-\frac{e^2\mathscr{E}_z}{m}\tau_F\int v_z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}\frac{2m^3\mathrm{d}\omega}{h^3} \tag{11.3.7}$$

利用分部积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}v_z\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}\mathrm{d}v_z=[f^{(0)}v_z]_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}f^{(0)}\mathrm{d}v_z$$

$$=-\int_{-\infty}^{+\infty}f^{(0)}\mathrm{d}v_z$$

得

$$J_z = \frac{e^2 \mathscr{E}_z}{m}\tau_F \int f^{(0)} \frac{2m^3 d\omega}{h^3} = \frac{ne^2 \tau_F}{m}\mathscr{E}_z \qquad (11.3.8)$$

与式(11.3.1)比较,得

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m} \qquad (11.3.9)$$

其中 $n$ 是单位体积内的自由电子数.

要得到进一步的结果,需要详细分析电子所遭受的碰撞以求出 $\tau_F$. 我们不准备讨论这问题,只根据式(11.3.9)作定性的讨论. 在高温下,自由电子在金属中主要受离子振动的散射. 以 $l_F$ 和 $v_F$ 分别表示 $\varepsilon \approx \mu$ 附近电子的自由程和速率,

$$l_F = \tau_F v_F \qquad (11.3.10)$$

$v_F$ 对温度仅有微弱的依赖关系. 如果用爱因斯坦模型描述离子的振动,并以 $q$ 表离子离开平衡位置的位移,根据能量均分定理,离子的平均势能为

$$\frac{1}{2}A\overline{q^2} = \frac{1}{2}kT$$

自由电子的自由程与离子振动的位移平方的平均值 $\overline{q^2}$ 成反比,因而与温度 $T$ 成反比. 由式(11.3.9)知金属的电导率与温度 $T$ 成反比:

$$\sigma \propto \frac{1}{T} \qquad (11.3.11)$$

这个温度依赖关系与高温下的实验结果符合.

## §11.4　玻耳兹曼积分微分方程

§11.1 对分布函数的碰撞变化率采用弛豫时间近似,得到的方程是分布函数 $f$ 的线性方程,便于求解. 但在结果中含有弛豫时间 $\tau_0$. 如果要从理论上计算 $\tau_0$,仍需详细分析分子遭受的碰撞. 本节考虑碰撞对分布函数的影响,可以得到关于分布函数 $f$ 的一

个积分微分方程,称为玻耳兹曼积分微分方程.

要考虑分子的碰撞,必须确定分子的碰撞机制.我们采用最简单的模型.假设分子是弹性刚球,球的大小和形状在碰撞时不发生变化,在碰撞时两球的相互作用力在两球球心的联线上.这模型叫做弹性刚球模型.弹性刚球模型比较直观,计算也较简单,可提供初步的结果,缺点是与实际气体分子的性质相差较远.其中一个重要的局限是只能考虑平动能在分子间的交换,不能考虑平动能与转动能和振动能间的交换.

假定气体是稀薄的,三个或三个以上的分子同时碰在一起的概率很小,可只考虑两个分子的碰撞.首先讨论两个分子碰撞前后速度的改变.设两个分子的质量分别为 $m_1$ 和 $m_2$,直径分别为 $d_1$ 和 $d_2$,碰前的速度分别为$\boldsymbol{v}_1(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z})$和$\boldsymbol{v}_2(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$,碰后的速度为$\boldsymbol{v}_1'(v_{1x}', v_{1y}', v_{1z}')$和$\boldsymbol{v}_2'(v_{2x}', v_{2y}', v_{2z}')$.因为碰撞是弹性的,碰撞前后的动量和动能守恒,故有

$$m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 = m_1\boldsymbol{v}_1' + m_2\boldsymbol{v}_2'$$

$$\frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 = \frac{1}{2}m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2'^2 \qquad (11.4.1)$$

式(11.4.1)共有四个方程,其中动量守恒有三个方程,能量守恒有一个方程.在碰撞速度$\boldsymbol{v}_1$ 和$\boldsymbol{v}_2$ 给定之后,这四个方程不足以完全确定碰后的速度$\boldsymbol{v}_1'$和$\boldsymbol{v}_2'$.因为碰后速度共有 6 个未知数($v_{1x}'$, $v_{1y}'$, $v_{1z}'$)和($v_{2x}'$, $v_{2y}'$, $v_{2z}'$),比方程的数目多两个.这意味着,碰后速度包含两个任意数.这两个任意数的物理意义是碰撞方向的任意性.我们用 $\boldsymbol{n}$ 表示两分子相碰时由第一个分子中心到第二个分子中心的方向,以标志两个分子的碰撞方向.当碰前速度$\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$和碰撞方向 $\boldsymbol{n}$ 都给定之后,碰后速度就完全确定了.

现在求$\boldsymbol{v}_1'$、$\boldsymbol{v}_2'$与$\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$和 $\boldsymbol{n}$ 的关系.由于碰撞时作用于两分子的力与 $\boldsymbol{n}$ 平行或反平行,两个分子的速度改变也必与 $\boldsymbol{n}$ 平行或反平行,故有

$$\boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_1 = \lambda_1 \boldsymbol{n}, \boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_2 = \lambda_2 \boldsymbol{n} \qquad .(11.4.2)$$

将式(11.4.2)中的$\boldsymbol{v}_1'$和$\boldsymbol{v}_2'$代入式(11.4.1),可解得

$$\lambda_1 = \frac{2m_2}{m_1 + m_2}(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n}$$

$$\lambda_2 = -\frac{2m_1}{m_1 + m_2}(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n}$$

再代回式(11.4.2),得

$$\boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n}]\boldsymbol{n}$$

$$\boldsymbol{v}_2' = \boldsymbol{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n}]\boldsymbol{n} \qquad (11.4.3)$$

式(11.4.3)给出碰后速度与碰前速度及碰撞方向的关系.

将式(11.4.3)的两式相减,得

$$\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1 - 2[(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n}]\boldsymbol{n} \qquad (11.4.4)$$

两边平方得

$$(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')^2 = (\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)^2 \qquad (11.4.5)$$

上式表明,相对速率不因碰撞而改变.

求式(11.4.4)与 $\boldsymbol{n}$ 的标积,可得

$$(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')\cdot\boldsymbol{n} = -(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)\cdot\boldsymbol{n} \qquad (11.4.6)$$

上式表明,相对速度在碰撞方向 $\boldsymbol{n}$ 的投影在碰撞前后改变符号.

将式(11.4.6)代入式(11.4.3)可得

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}_1 &= \boldsymbol{v}_1' + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')\cdot(-\boldsymbol{n})](-\boldsymbol{n}) \\ \boldsymbol{v}_2 &= \boldsymbol{v}_2' - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')\cdot(-\boldsymbol{n})](-\boldsymbol{n}) \end{aligned} \qquad (11.4.7)$$

将式(11.4.7)与式(11.4.3)比较可看出,如果两分子在碰前的速度为$\boldsymbol{v}_1'$和$\boldsymbol{v}_2'$,碰撞方向为 $\boldsymbol{n}' = -\boldsymbol{n}$,碰后速度就是$\boldsymbol{v}_1$ 和$\boldsymbol{v}_2$.我们把这种碰撞称为反碰撞.

上面分析了分子在碰撞前后速度的改变,这完全是一个力学

的问题.现在根据统计的考虑讨论分子的碰撞数.以第一个分子 $m_1$ 的中心为球心,$d_{12}=\frac{1}{2}(d_1+d_2)$为半径作一球,叫做虚球(图中用虚线表示).发生碰撞时,第二个分子 $m_2$ 的中心必位于虚球上.第二分子对第一分子的相对速度为$\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1$.以 $\theta$ 表示$\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2$ 与碰撞方向 $\boldsymbol{n}$ 的夹角($\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1$ 与 $\boldsymbol{n}$ 的夹角为 $\pi-\theta$),令 $\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2)=v_r\cos\theta$,其中 $v_r=|\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1|$是相对速率.显然只有 $0\leqslant\theta\leqslant\frac{\pi}{2}$,这两个分子才有可能在 $\boldsymbol{n}$ 方向碰撞.

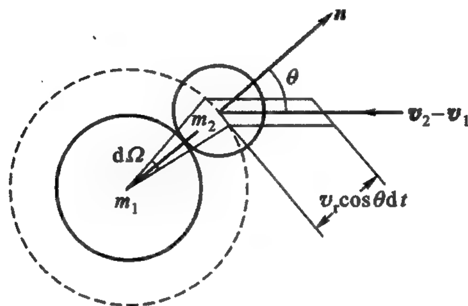



图 11.2

在 $dt$ 时间内,第二个分子要在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角 $d\Omega$ 内碰到第一个分子上,它必须位于以$\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1$ 为轴线,以 $v_r\cos\theta dt$ 为高,以 $d_{12}^2 d\Omega$ 为底的柱体内.这柱体的体积是

$$d_{12}^2 v_r\cos\theta d\Omega dt$$

设分布函数是 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$,即在时刻 $t$ 位于体积元 $d\tau$ 和速度间隔 $d\omega$ 内的分子数为$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d\tau d\omega$.如前所述,这分子数是统计平均值.一个速度为$\boldsymbol{v}_1$ 的分子,在 $dt$ 时间内与速度间隔在 $d\omega_2$ 内的分子,在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角 $d\Omega$ 相碰的次数为

$$f_2 d\omega_2 d_{12}^2 v_r\cos\theta d\Omega dt \tag{11.4.8}$$

其中 $f_2$ 是 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2,t)$ 的简写. 引入符号 $\Lambda$:

$$\begin{aligned}\Lambda \mathrm{d}\Omega &= d_{12}^2(\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2)\cdot\boldsymbol{n}\mathrm{d}\Omega\\ &= d_{12}^2 v_{\mathrm{r}}\cos\theta \mathrm{d}\Omega\end{aligned}$$

可以将式(11.4.8)表为

$$f_2\Lambda \mathrm{d}\omega_2 \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}t \tag{11.4.9}$$

把一个分子的碰撞数乘以 $\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega_1$ 中的分子数 $f_1\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega_1$,就得到在 $\mathrm{d}t$ 时间内、在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内、速度在间隔 $\mathrm{d}\omega_1$ 内的分子与速度间隔在 $\mathrm{d}\omega_2$ 内的分子在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内的碰撞次数为

$$f_1 f_2 \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2 \Lambda \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}t \mathrm{d}\tau \tag{11.4.10}$$

我们称这数为元碰撞数. 在元碰撞中,原来速度位于 $\mathrm{d}\omega_1$ 和 $\mathrm{d}\omega_2$ 的分子,在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角相碰后,变为速度位于 $\mathrm{d}\omega_1'$ 和 $\mathrm{d}\omega_2'$ 的分子了. 前面的讨论指出,其反碰撞是,原来位于 $\mathrm{d}\omega_1'$ 和 $\mathrm{d}\omega_2'$ 的分子,在以 $\boldsymbol{n}'=-\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 相碰后,变为速度位于 $\mathrm{d}\omega_1$ 和 $\mathrm{d}\omega_2$ 内的分子. 我们将在 $\mathrm{d}t$ 时间内,在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内,速度位于 $\mathrm{d}\omega_1'$ 的分子与速度位于 $\mathrm{d}\omega_2'$ 的分子在以 $\boldsymbol{n}'=-\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 碰撞的次数为元反碰撞数. 元反碰撞数等于

$$f_1' f_2' \mathrm{d}\omega_1' \mathrm{d}\omega_2' \Lambda' \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}t \mathrm{d}\tau \tag{11.4.11}$$

其中 $f_1'$ 和 $f_2'$ 是 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1',t)$ 和 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2',t)$ 的简写. $\Lambda'=d_{12}^2(\boldsymbol{v}_1'-\boldsymbol{v}_2')\cdot\boldsymbol{n}'$

由于碰撞,在 $\mathrm{d}t$ 时间内,在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内,速度间隔 $\mathrm{d}\omega_1$ 内分子数的增加为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\mathrm{c}} \mathrm{d}t \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\tau \tag{11.4.12}$$

为了求得式(11.4.12),必须把一切有关的元碰撞数与元反碰撞数都计算进去,即必须对第二个分子的速度和碰撞方向求积分. 这就是说,要对式(11.4.10)的 $\mathrm{d}\omega_2$ 和 $\mathrm{d}\Omega$ 积分,式(11.4.11)的微分为 $\mathrm{d}\omega_1'\mathrm{d}\omega_2'$,也必须根据式(11.4.3)换为 $\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2$,即换为反碰撞的碰后速度而对 $\mathrm{d}\omega_2$ 和 $\mathrm{d}\Omega$ 积分.

根据重积分的变换公式,有

$$d\omega_1' d\omega_2' = |J| d\omega_1 d\omega_2 \tag{11.4.13}$$

其中

$$J = \frac{\partial(v_{1x}', v_{1y}', v_{1z}', v_{2x}', v_{2y}', v_{2z}')}{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}$$

根据式(11.4.3)可以直接证明$|J|=1$,但计算很繁.较简单的证明可利用式(11.4.3)的对称性而得到.由(11.4.3)和(11.4.6)二式可得

$$\boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}_1' + \frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')\cdot\boldsymbol{n}]\boldsymbol{n}$$

$$\boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{v}_2' - \frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')\cdot\boldsymbol{n}]\boldsymbol{n}$$

由这两个式子可看出,$\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$ 与 $\boldsymbol{v}_1'$、$\boldsymbol{v}_2'$、$\boldsymbol{n}$ 的关系跟式(11.4.3)所给出的$\boldsymbol{v}_1'$、$\boldsymbol{v}_2'$与$\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$、$\boldsymbol{n}$ 的关系完全相同.因此,

$$J' = \frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(v_{1x}', v_{1y}', v_{1z}', v_{2x}', v_{2y}', v_{2z}')} = J$$

由行列式相乘的法则知 $JJ'=1$,故得 $J^2=1$,所以$|J|=1$.又因 $\Lambda' = d_{12}^2(\boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_2')\cdot\boldsymbol{n}' = d_{12}^2(\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)\cdot\boldsymbol{n} = \Lambda$,因此式(11.4.11)的元反碰撞数可表为

$$f_1' f_2' d\omega_1 d\omega_2 \Lambda d\Omega dt d\tau \tag{11.4.14}$$

元碰撞使 $d\omega_1$ 中的分子数减少,元反碰撞使 $d\omega_1$ 中的分子数增加.对式(11.4.14)和式(11.4.10)的 $d\omega_2$ 和 $d\Omega$ 积分,两者相减便可得到因碰撞而增加的分子数为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right) dt d\tau d\omega_1 = dt d\tau d\omega_1 \iint (f_1' f_2' - f_1 f_2) d\omega_2 \Lambda d\Omega$$

消去 $dt d\tau d\omega_1$,并将$\boldsymbol{v}_1$ 换为$\boldsymbol{v}$,$\boldsymbol{v}_2$ 换为$\boldsymbol{v}_1$,便得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f_1' f' - f_1 f) d\omega_1 \Lambda d\Omega \tag{11.4.15}$$

上式给出分布函数的碰撞变化率.

将式(11.4.15)的碰撞变化率与式(11.1.8)的运动变化率相加,便可得到分布函数的变化率,从而得到确定分布函数 $f$ 的方程式:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}$$

$$=\iint(f'f_1'-ff_1)\mathrm{d}\omega_1\Lambda\mathrm{d}\Omega \tag{11.4.16}$$

其中的积分限是

$$\int\mathrm{d}\omega_1=\iiint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_{1x}\mathrm{d}v_{1y}\mathrm{d}v_{1z}$$

$$\int\mathrm{d}\Omega=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

式(11.4.16)称为玻耳兹曼积分微分方程,它是分布函数 $f$ 的非线性的积分微分方程.

最后应当说明,在导出玻氏积分微分方程时,我们实际上作了一个假设,名为分子混沌性假设.一般说来,在某一时刻 $t$,两个分子各处在 $\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\omega_1$ 和 $\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\omega_2$ 的概率由双粒子概率分布给出:

$$\frac{1}{N^2}f(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{v}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{v}_2,\ t)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\omega_2 \tag{11.4.17}$$

如果两个分子的概率分布相互独立,不存在关联,上式可分解为单粒子概率分布的乘积:

$$\frac{f(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{v}_1,\ t)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\omega_1}{N}\cdot\frac{f(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{v}_2,\ t)\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\omega_2}{N} \tag{11.4.18}$$

假如两个分子相距足够远,式(11.4.18)的分解是可以理解的.但在计算分子的元碰撞数(11.4.11)和元反碰撞数(11.4.14)时,两分子显然是在力程之内,上述分解就只能看作近似性的假设.一般来说,分布函数的碰撞变化率含双粒子分布函数,而双粒子分布函数的碰撞变化率又含三粒子分布函数,……,结果将导致一个联立方程链.对于含有 $N$ 个粒子的系统,方程链含有 $N$ 个方程.玻耳

兹曼引入分子混沌性假设将分布函数的碰撞变化率用分布函数乘积的积分表出，从而将方程链切断为分布函数的闭合方程式，得到了玻耳兹曼积分微分方程.人们对分子混沌性假设的真正物理内涵作过不少分析，我们在后面会回到这个问题.

## §11.5 $H$ 定 理

本节根据玻耳兹曼积分微分方程研究趋向平衡问题.

1872 年玻耳兹曼引进了分布函数 $f$ 的一个泛函，其定义为

$$
\begin{aligned}
H &= \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\ln f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\
&= \iint f\ln f\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega
\end{aligned}
\tag{11.5.1}
$$

当 $f$ 随 $t$ 改变时，$H$ 随 $t$ 的变化率为

$$
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iint f\ln f\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega = \iint (1+\ln f)\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega
$$

将玻耳兹曼方程

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial f}{\partial t} + v_x\frac{\partial f}{\partial x} + v_y\frac{\partial f}{\partial y} + v_z\frac{\partial f}{\partial z} + X\frac{\partial f}{\partial v_x} + Y\frac{\partial f}{\partial v_y} + Z\frac{\partial f}{\partial v_z} \\
&\quad = \iint (f'f_1' - ff_1)\mathrm{d}\omega_1 \Lambda \mathrm{d}\Omega
\end{aligned}
\tag{11.5.2}
$$

代入可得

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = &-\iint (1+\ln f)\left(v_x\frac{\partial f}{\partial x} + v_y\frac{\partial f}{\partial y} + v_z\frac{\partial f}{\partial z}\right)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\
&-\iint (1+\ln f)\left(X\frac{\partial f}{\partial v_x} + Y\frac{\partial f}{\partial v_y} + Z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\
&-\iiiint (1+\ln f)(ff_1 - f'f_1')\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega_1\Lambda\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega
\end{aligned}
\tag{11.5.3}
$$

式(11.5.3)右方第一行关于 $\mathrm{d}\tau$ 的积分可化为

$$
-\int (1+\ln f)(\boldsymbol{v}\cdot\nabla f)\mathrm{d}\tau = -\int \nabla\cdot(\boldsymbol{v}f\ln f)\mathrm{d}\tau
$$

$$= -\oint \mathrm{d}\boldsymbol{\Sigma}\cdot \boldsymbol{v} f \ln f$$

最后一步用了高斯定理. $\oint \mathrm{d}\boldsymbol{\Sigma}$ 代表沿封闭器壁的面积分. 由于分子不能穿出器壁, $f$ 在边界上必为零. 因此上式积分为零, 即式(11.5.3)第一行为零.

式(11.5.3)右方第二行关于 $\mathrm{d}\omega$ 的积分可化为

$$-\int (1+\ln f)\left[\frac{\partial}{\partial v_x}(Xf)+\frac{\partial}{\partial v_y}(Yf)+\frac{\partial}{\partial v_z}(Zf)\right]\mathrm{d}\omega$$

$$= -\int \left\{\frac{\partial}{\partial v_x}[Xf\ln f]+\frac{\partial}{\partial v_y}[Yf\ln f]+\frac{\partial}{\partial v_z}[Zf\ln f]\right\}\mathrm{d}\omega$$

其中用了关于外力的条件:

$$\frac{\partial X}{\partial v_x}+\frac{\partial Y}{\partial v_y}+\frac{\partial Z}{\partial v_z}=0$$

但上面积分的每一项都等于零. 例如第一项关于 $v_x$ 的积分为

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial v_x}(Xf\ln f)\mathrm{d}v_x = Xf\ln f\Big|_{-\infty}^{+\infty}=0$$

这是因为当 $v_x\to\pm\infty$时, 必有 $f=0$ 的缘故. 由此可知式(11.5.3)右方的第二行等于零.

因此, 由式(11.5.3)得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\iiiint (1+\ln f)(ff_1 - f'f_1')\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1 \Lambda \mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau \tag{11.5.4}$$

式(11.5.4)右方要对变量 $\boldsymbol{v}_1$ 和 $\boldsymbol{v}$ 求积分. 如果在被积函数中令 $\boldsymbol{v}_1 \rightleftharpoons \boldsymbol{v}$, 积分是不会改变的. 因此得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\iiiint (1+\ln f_1)(ff_1 - f'f_1')\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1 \Lambda \mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau$$

将上式与式(11.5.4)相加, 用 2 除, 得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\iiiint (2+\ln ff_1)(ff_1 - f'f_1')\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1 \Lambda \mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau \tag{11.5.5}$$

由于碰撞和反碰撞是对称的，在上式的积分中令 $\boldsymbol{v} \rightleftharpoons \boldsymbol{v}'$，$\boldsymbol{v}_1 \rightleftharpoons \boldsymbol{v}_1'$，积分也是不变的. 因此由式(11.5.5)得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\iiiint (2+\ln f'f_1')(f'f_1' - ff_1)\mathrm{d}\omega'\mathrm{d}\omega_1'\Lambda'\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau$$

在§11.4 证明了 $\mathrm{d}\omega'\mathrm{d}\omega_1' = \mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1$，$\Lambda' = \Lambda$，故上式可化为

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\iiiint (2+\ln f'f_1')(f'f_1' - ff_1)\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1\Lambda\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau$$

将上式与式(11.5.5)相加，用 2 除，得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{4}\iiiint [\ln(ff_1) - \ln(f'f_1')](ff_1 - f'f_1')\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega_1\Lambda\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\tau \tag{11.5.6}$$

式(11.5.6)右方的被积函数可表为以下形式：

$$F(x,y) = (x-y)(\mathrm{e}^x - \mathrm{e}^y)$$

其中 $x = \ln ff_1$，$y = \ln f'f_1'$，当 $x > y$ 时，有 $\mathrm{e}^x > \mathrm{e}^y$，故 $F>0$；当 $x < y$ 时，有 $\mathrm{e}^x < \mathrm{e}^y$，也有 $F>0$. 因此，不论 $x$ 与 $y$ 的数值如何都有 $F \geqslant 0$，其中等号只有在 $x = y$ 时才实现. 由此可见，式(11.5.6)右方的积分是不可能为负的. 因此

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{11.5.7}$$

其中等号当且仅当

$$ff_1 = f'f_1' \tag{11.5.8}$$

时才能实现. 这定理称为 $H$ 定理.

$H$ 定理指出，当分布函数因分子碰撞而发生改变时，$H$ 总是趋向减少的. $H$ 随时间的这种变化给出了趋向平衡的标志，当 $H$ 减少到它的极小值而不再变时，系统就达到平衡状态. 显然，$H$ 与熵函数，$H$ 定理与熵增加原理相当(习题 11.10). 这样 $H$ 定理就不但从统计物理的角度论证了趋向平衡问题，而且给出了趋向平衡的熵产生率. 不过，与热力学中的熵增加原理不同，玻耳兹曼的 $H$ 定理不是一个普遍的规律. 由于在玻耳兹曼 $H$ 定理的证明中，分布函数的变化率由玻耳兹曼积分微分方程给出，它只适用于稀

薄的单原子经典气体,并且是以分子混沌性假设为前提的.

在玻耳兹曼提出 $H$ 定理以后,洛施密特在 1876 年提出了所谓"逆转疑问".力学运动是可逆的,这可根据哈密顿正则方程加以证明.正则方程是

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, 2, \cdots, s) \tag{11.5.9}$$

由于力学系统的哈密顿量是其动量的偶函数

$$H(q, -p) = H(q, p) \tag{11.5.10}$$

正则方程(11.5.9)在变换 $t \to -t, p_i \to -p_i$ 下是不变的.这就是说,如果

$$q_i = f_i(t), \quad p_i = g_i(t) \quad (i=1, 2, \cdots, s) \tag{11.5.11}$$

是式(11.5.9)的一个解,则

$$q'_i = f_i(-t), \quad p'_i = -g_i(-t) \quad (i=1, 2, \cdots, s) \tag{11.5.12}$$

也是式(11.5.9)的一个解.式(11.5.11)和式(11.5.12)所描写的运动是彼此互逆的运动.既然它们都是正则方程的解,就证明了力学运动是可逆的.

洛施密特提出,假设一个系统的 $H$ 函数在减少,如果在某一时刻将所有分子的速度都反过方向,由前述力学规律的可逆性可知,系统将以倒逆的次序经历其原先经历但速度反向的状态.由于所有分子的速度都反向后系统的 $H$ 函数不变,这个系统的 $H$ 函数将随时间增加.这就跟 $H$ 定理矛盾.

玻耳兹曼对这个驳难的回答是,$H$ 定理不是一个力学规律,而是一个统计性的规律.在写出分子碰撞数时引进了统计的考虑.式(11.4.10)和(11.4.14)给出分子混沌性假设下碰撞数的统计平均值.因此 $H$ 定理给出的是系统的统计平均行为,它指出系统的统计平均行为是具有方向性和不可逆的.

玻耳兹曼 $H$ 定理是统计物理学最重要的成就之一.它第一次从统计物理的角度论证了趋向平衡的不可逆性.微观粒子运动遵

从的力学规律(不论是经典力学还是量子力学)都是可逆的.要从可逆的微观运动规律得到不可逆的宏观规律,需要引入某种统计假设.玻耳兹曼引入了分子混沌性假设.其后人们对需要引入什么样的假设进行了不少探讨,并将玻耳兹曼方程进行推广或用其它形式的演化方程进行研究.有兴趣的读者请参看其它书籍[①].

## §11.6 细致平衡原理与平衡态的分布函数

$H$ 定理证明,达到平衡状态时,分布函数一定满足

$$f_1 f_2 = f_1' f_2' \tag{11.6.1}$$

由(11.4.10)和(11.4.14)二式可知,当 $f_1 f_2 = f_1' f_2'$ 时,元碰撞数与元反碰撞数正好相等而抵消.这就是说,达到平衡状态时,任何单元的正碰撞和反碰撞都相互抵消而保持平衡.普遍来说,凡是一个元过程跟相应的元反过程相抵消时,就称为细致平衡.显然,如果达到细致平衡,总的平衡必能保持.$H$ 定理证明,要达到总的平衡,必须细致平衡.总的平衡必须由细致平衡来保证这一命题称为细致平衡原理.这个原理在分子碰撞的问题上已由 $H$ 定理证明,不过这是在特殊的碰撞机制下证明的.这原理在其它许多场合也是正确的,但不是对一切相互作用机制都适用,所以不是自然界的普遍法则[②].

当系统达到平衡状态时,系统的性质不随时间变化,因而分布函数亦必不随时间变化,即 $\partial f/\partial t = 0$.由玻耳兹曼积分微分方程(11.4.16)和细致平衡条件(11.6.1)得

---

① 例如,Jancel, R., *Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics*, Pergamon Press. 1969; Balescu, R., *Statistical Dynamics*, Imperial Colledge Press, 1997.

② 参阅:Ter. Hear, D, *Rev. Mod. Phys*, 27(1955),334.

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = 0 \tag{11.6.2}$$

(11.6.1)和(11.6.2)二式表明，达到平衡状态时，由碰撞和运动引起的分布函数的改变应该各自分别抵消.

现在我们求(11.6.1)和(11.6.2)二式的解以确定平衡状态的分布函数. 将式(11.6.1)取对数，得

$$\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_1' + \ln f_2' \tag{11.6.3}$$

注意 $\ln f_1$、$\ln f_2$、$\ln f_1'$、$\ln f_2'$与其各自变量的函数关系是相同的，其各自的变量分别是两个分子在碰撞前后的速度 $\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$ 和 $\boldsymbol{v}_1'$、$\boldsymbol{v}_2'$. 式(11.6.3)是函数 $\ln f$ 的方程，它指出 $\ln f$ 是碰撞前后的守恒量.

因为碰撞时粒子数守恒、动量守恒和能量守恒，可以看出函数方程(11.6.3)有五个特解：

$$\ln f = 1, \ mv_x, \ mv_y, \ mv_z, \ \frac{1}{2}mv^2 \tag{11.6.4}$$

方程(11.6.3)是线性方程，它的普遍解是特解(11.6.4)的线性组合：

$$\ln f = \alpha_0 + \alpha_1 mv_x + \alpha_2 mv_y + \alpha_3 mv_z + \alpha_4 \cdot \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \tag{11.6.5}$$

其中 $\alpha_0$、$\alpha_1$、$\alpha_2$、$\alpha_3$、$\alpha_4$ 是五个系数. 这个解是普遍解，因为式(11.6.4)已经包括全部可能的特解了. 如果除了式(11.6.4)的五个特解外还有其它特解，这个特解与粒子数、动量和能量一样在碰撞时守恒，就会给碰撞加上新的条件而使碰撞方向 $\boldsymbol{n}$ 不能是任意的了.

将式(11.6.5)中的五个常数换为另外的五个常数，$n$、$T$、$v_{0x}$、$v_{0y}$、$v_{0z}$，可将 $f$ 表为

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}[(v_x - v_{0x})^2 + (v_y - v_{0y})^2 + (v_z - v_{0z})^2]} \tag{11.6.6}$$

这五个常数的物理意义是显然的. $n$ 是分子数密度, $T$ 是温度, $v_{0x}$、$v_{0y}$、$v_{0z}$是分子速度的三个分量的平均值,即系统在 $x$、$y$、$z$ 方向的整体速度:

$$\overline{v_x} = v_{0x}, \quad \overline{v_y} = v_{0y}, \quad \overline{v_z} = v_{0z} \tag{11.6.7}$$

一般来说,这五个参量 $n$、$T$、$v_{0x}$、$v_{0y}$、$v_{0z}$有可能是坐标的函数,由式(11.6.2)确定. 将式(11.6.6)代入式(11.6.2),全式用 $f$ 去除,得

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi kT} - \frac{m}{2kT}(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_0)^2\right] - \frac{m}{kT}\boldsymbol{F}\cdot(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_0) = 0 \tag{11.6.8}$$

其中

$$\boldsymbol{F} = (X,\ Y,\ Z)$$

式(11.6.8)对于任何$\boldsymbol{v}$值都成立,因而$\boldsymbol{v}$的各幂次的系数都应等于零. 令式(11.6.8)中$\boldsymbol{v}$的三次方的系数等于零,得

$$\nabla T = 0, \text{即} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \tag{11.6.9}$$

表明处在平衡态的系统,温度必须是均匀的.

令式(11.6.8)中$\boldsymbol{v}$的二次方项系数等于零,得

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0) = 0 \tag{11.6.10}$$

即(习题 11.13)

$$\frac{\partial v_{0x}}{\partial x} = \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial z} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} = \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} + \frac{\partial v_{0y}}{\partial x} = 0 \tag{11.6.11}$$

方程(11.6.10)或(11.6.11)对平衡系统所可能具有的整体速度给出限制. 方程(11.6.11)的解为(习题 11.14):

$$\boldsymbol{v}_0=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r} \tag{11.6.12}$$

其中 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{\omega}$ 是常矢量.式(11.6.12)给出的 $\boldsymbol{v}_0$ 相当于具有恒定平动速度和恒定转动角速度的刚体运动,其中 $\boldsymbol{a}$ 为刚体的平动速度,$\boldsymbol{\omega}$ 为转动角速度.这就是说,处在平衡态的气体,其整体运动只可能是具有恒定速度的平动和具有恒定角速度的转动.例如,当容器以恒定角速度作转动时,容器内的气体可以处在平衡态.

令式(11.6.9)中 $\boldsymbol{v}$ 的一次方的系数为零,得

$$\nabla\left(\ln n-\frac{m}{2kT}v_0^2\right)-\frac{m}{kT}\boldsymbol{F}=0 \tag{11.6.13}$$

如果外力可以写成势函数 $\varphi$ 的梯度,$\boldsymbol{F}=-\nabla\varphi$,将式(11.6.13)积分可得

$$n=n_0\mathrm{e}^{\frac{m}{2kT}v_0^2-\frac{m}{kT}\varphi} \tag{11.6.14}$$

其中 $n_0$ 是积分常数.式(11.6.14)确定在平衡态下,分子数密度 $n$ 随地点的变化.

令式(11.6.8)中 $\boldsymbol{v}$ 的零次方的系数为零,得

$$\boldsymbol{v}_0\cdot\boldsymbol{F}=0 \tag{11.6.15}$$

式(11.6.15)给出对整体运动速度的又一限制,它要求平衡系统的整体速度 $\boldsymbol{v}_0$ 必须与外力垂直.例如,在重力场中,$\boldsymbol{v}_0$ 只能在水平面上.一个特殊的例子是绕 $z$ 轴以角速度 $\omega$ 旋转.在这情形下,式(11.6.12)的 $\boldsymbol{a}=0$,$\boldsymbol{\omega}=(0,\ 0,\ \omega)$,即

$$v_{0x}=-\omega y,\quad v_{0y}=\omega x,\quad v_{0z}=0$$

这时式(11.6.14)化为($\varphi=-gz$):

$$n=n_0\mathrm{e}^{\frac{m\omega^2}{2kT}(x^2+y^2)-\frac{mgz}{kT}} \tag{11.6.16}$$

$-\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2)$ 可理解为在旋转的参考系中离心力所产生的势能.

我们根据玻氏积分微分方程讨论了趋向平衡问题和平衡态下的分布函数.玻氏积分微分方程的应用不限于讨论平衡问题.根据

玻氏积分微分方程还可以讨论输运过程，并得到流体运动方程. 对这些内容有兴趣的读者可参看其它书籍①

## 习　题

11.1　以 $\mathscr{P}(t)$表示分子在时间 $t$ 内未受碰撞的概率，$\omega \mathrm{d}t$ 表示分子在 $t$ 到 $t+\mathrm{d}t$ 间被碰一次的概率. 试证明

$$\mathscr{P}(t)=\mathrm{e}^{-\omega t}$$

［提示：分子在 $t+\mathrm{d}t$ 时间内未受碰撞的概率等于其在时间 $t$ 内未受碰撞的概率乘在 $t$ 到 $t+\mathrm{d}t$ 内未受碰撞的概率，即

$$\mathscr{P}(t+\mathrm{d}t)=\mathscr{P}(t)(1-\omega)\mathrm{d}t$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{P}}{\mathrm{d}t}=-\omega\mathscr{P}$$

将上式积分，注意 $\mathscr{P}(0)=1$.］

11.2　以 $\mathscr{P}(t)\mathrm{d}t$ 表示分子在 $t$ 时间内未受碰撞而在 $t$ 到 $t+\mathrm{d}t$ 内被碰的概率. 试证明：

$$\mathscr{P}(t)\mathrm{d}t=\mathrm{e}^{-\omega t}\omega\mathrm{d}t$$

及

$$\int_0^\infty \mathscr{P}(t)\mathrm{d}t=1$$

11.3　以 $\tau$ 表示分子在两次碰撞之间所经历的平均时间，称为碰撞自由时间. 试证明：

$$\tau=\int_0^\infty \mathscr{P}(t)t\mathrm{d}t=\frac{1}{\omega}$$

11.4　设粒子的质量为 $m$，带有电荷量 $e$，在平衡状态下遵从麦克斯韦分布. 试根据玻耳兹曼方程的弛豫时间近似证明在弱电场下的电导率可以表为

$$\sigma=\frac{ne^2}{m}\bar{\tau}_0$$

① 例如，Huang，K.，*Statistical Mechanics*，Second edition，John Wiley，1987，第五章；王竹溪，《统计物理学导论》，第二版，高等教育出版社，1965，§48.

其中 $n$ 是粒子数密度，$\overline{\tau}_0$ 是弛豫时间的某种平均值.

11.5 根据式(11.4.10)计算平衡状态下分子的平均碰撞数$\overline{\Theta}_{12}$. 在式(11.4.10)中令 $dt=1$, $d\tau=1$，并用$\int f_1 d\omega_1 = n_1$ 去除，即得在单位时间内，一个质量为 $m_1$ 的分子被质量为 $m_2$ 的分子碰撞的平均次数$\overline{\Theta}_{12}$为

$$\overline{\Theta}_{12} = \frac{1}{n_1}\iint f_1 f_2 d_{12}^2 v_r \cos\theta d\omega_1 d\omega_2 d\Omega$$

在平衡态下

$$f_1 = n_1\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}},\quad f_2 = n_2\left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}}$$

并注意

$$\int \cos\theta d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta d\theta = \pi$$

〔提示：引入质心坐标$\boldsymbol{v}_c$ 和相对坐标$\boldsymbol{v}_r$，将积分化为对 $d\boldsymbol{v}_c$ 和 $d\boldsymbol{v}_r$ 的积分，注意

$$d\boldsymbol{v}_c d\boldsymbol{v}_r = d\omega_1 d\omega_2〕$$

〔答：$\overline{\Theta}_{12} = \left(1+\frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \pi n_2 d_{12}^2 \overline{v_1}$〕

11.6 如果气体中只有一种分子，试证明一个分子在单位时间内的平均碰撞数为

$$\overline{\Theta} = \sqrt{2}\pi n d^2 \overline{v}$$

并计算在 0 ℃ 及 1 $p_n$ 下一个氧分子的平均碰撞数，已知氧分子的 $d = 3.62\times10^{-10}$m.

〔答：$\overline{\Theta} = 6.65\times10^9$〕

11.7 如果气体中有两种分子，试证明一个第一种分子每秒平均碰撞数为

$$\begin{aligned}\overline{\Theta}_1 &= \overline{\Theta}_{11} + \overline{\Theta}_{12} \\ &= 4 n_1 d_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} + 2 n_2 d_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_1}\right)^{1/2}\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

当第一种分子是电子而第二种分子是普通的分子或离子时，$d_1 \sim 10^{-13}$cm，$d_2 \sim 10^{-8}$cm，故$\overline{\Theta}_{11} \ll \overline{\Theta}_{12}$，同时 $m_1 \ll m_2$，试证明：

$$\overline{\Theta}_1 \sim \overline{\Theta}_{12} \sim n_2 d_2^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{2m_1}}$$

11.8　气体分子的平均自由程定义为$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\overline{\Theta}}$,试证明:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$$

并利用习题 11.4 所给数据计算 0 ℃和 $1p_n$ 下氧分子的平均自由程.

〔答: $\bar{l} = 6.39 \times 10^{-8}$ m〕

11.9　被吸附的气体分子在表面上作二维运动.试写出二维气体的玻氏积分微分方程.

〔答: $\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y}$

$$= \iint (f'f_1' - ff_1) d^2 v_r \cos\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\omega_1$$

式中 $\mathrm{d}\omega_1 = \mathrm{d}v_{1x}\mathrm{d}v_{1y}$, $d$ 是分子的直径.〕

11.10　试根据 $H$ 函数的定义

$$H = \iint f \ln f \mathrm{d}\tau \mathrm{d}\omega$$

证明:在平衡状态下单原子分子气体的 $H$ 为

$$H = N\left(\ln n + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi kT} - \frac{3}{2}\right)$$

将这结果与单原子理想气体的熵(7.6.2)比较,证明:

$$S = -kH + Nk\left[1 + \ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$$

11.11　试由细致平衡原理导出费米分布.

〔在单位时间内,两个费米子由状态 $i$ 和状态 $j$ 跃迁到状态 $k$ 和状态 $l$ 的数目,与状态 $i$ 和状态 $j$ 被占据的概率 $f_i$ 和 $f_j$,及状态 $k$ 和状态 $l$ 未被占据的概率$(1 - f_k)$和$(1 - f_l)$成正比.这个数目可表为

$$A_{ij}^{kl} f_i f_j (1 - f_k)(1 - f_l)$$

同理,在单位时间内,两个费米子由状态 $k$ 和状态 $l$ 跃迁到状态 $i$ 和状态 $j$ 的数目为

$$A_{kl}^{ij} f_k f_l (1 - f_i)(1 - f_j)$$

细致平衡要求

$$A_{kl}^{ij} f_k f_l (1-f_i)(1-f_j) = A_{ij}^{kl} f_i f_j (1-f_k)(1-f_l)$$

根据跃迁概率的对称性,有

$$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$$

所以得

$$f_k f_l (1-f_i)(1-f_j) = f_i f_j (1-f_k)(1-f_l)$$

由这函数方程可导出费米分布.〕

11.12 试由细致平衡原理导出玻色分布.

〔玻色子有聚集的倾向.与上题相应的函数方程为

$$f_k f_l (1+f_i)(1+f_j) = f_i f_j (1+f_k)(1+f_l)$$

由这函数方程可导出玻色分布.〕

11.13 试由式(11.6.10)导出式(11.6.11).

11.14 试证明式(11.6.11)的解是式(11.6.12).

〔提示:先证明:

$$\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = 0〕$$

# 附　　录

## A　热力学常用的数学结果

**1. 偏导数和全微分**

设 $z$ 是独立变数 $x$、$y$ 的函数 $z=z(x,y)$. $z$ 对 $x$ 的偏导数

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{z(x+\Delta x,\ y)-z(x,\ y)}{\Delta x} \tag{A.1}$$

描述在 $y$ 保持不变的条件下，$z$ 随 $x$ 的变化率. 一般而言，$(\partial z/\partial x)_y$ 仍是 $x$、$y$ 的函数. 如果偏导数中保持不变的变量是显然的，偏导数的下标可省略. 同理有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x=\lim_{\Delta y\to 0}\frac{z(x,y+\Delta y)-z(x,\ y)}{\Delta y}$$

$z$ 的全微分

$$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y \tag{A.2}$$

给出当独立变数 $x$、$y$ 分别有 $\mathrm{d}x$、$\mathrm{d}y$ 的增量时，变量 $z$ 的增量.

**2. 隐函数**

函数 $z=z(x,\ y)$ 也可用隐函数的形式

$$F(x,\ y,\ z)=0 \tag{A.3}$$

给出. 当 $x$、$y$ 的数值给定后，$z$ 的数值必须满足式(A.3)，因而是 $x$、$y$ 的函数. 不过在式(A.3)中，$x$、$y$、$z$ 三个变量的地位是平等的，因此也可将 $x$ 看作 $y$、$z$ 的函数，或者将 $y$ 看作 $z$、$x$ 的函数.

由式(A.3)知，$x$、$y$、$z$ 三个变量的增量 $\mathrm{d}x$、$\mathrm{d}y$、$\mathrm{d}z$ 不是任意的，必须满足条件

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy + \frac{\partial F}{\partial z}dz = 0 \tag{A.4}$$

如果令 $y$ 保持不变,即在式(A.4)中令 $dy=0$,得

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{y,x}},\quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}$$

两式相比较,得

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1\Big/\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tag{A.5}$$

式(A.5)是热力学常用的一个结果.

令式(A.4)中的 $dz=0$,得

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{z,x}}$$

同理,分别令式(A.4)中的 $dy=0$ 和 $dx=0$,得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}},\quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{z,x}}{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}$$

三式相乘,得

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \tag{A.6}$$

式(A.6)给出,当 $x$、$y$、$z$ 三个变量存在一个函数关系时其偏导数之间的关系.这也是热力学常用的一个结果.

**3. 复合函数**

设 $z$ 是 $x$、$y$ 的函数 $z=z(x,\ y)$,而 $x$、$y$ 又都是独立变数 $t$ 的函数,则 $z$ 实际上是独立变数 $t$ 的函数,其导数

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial z}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial z}{\partial y}\frac{dy}{dt} \tag{A.7}$$

如果 $z$ 是 $x$、$y$ 的函数 $z=z(x,\ y)$,而 $x$、$y$ 又分别是 $u$、$v$ 的

函数 $x=x(u,v)$，$y=y(u,v)$，则 $z$ 是 $u$、$v$ 的函数，其偏导数

$$\begin{aligned}\frac{\partial z}{\partial u}&=\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial u}+\frac{\partial z}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial u}\\\frac{\partial z}{\partial v}&=\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial v}+\frac{\partial z}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial v}\end{aligned}\tag{A.8}$$

一个特殊情形是 $u=x$，即函数关系为

$$z=z(x,y),\quad y=y(x,v)$$

在这情形下，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_v&=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_v\\\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_x&=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_x\end{aligned}\tag{A.9}$$

式(A.9)中偏导数的下标不能省略. 式(A.9)也是热力学的一个常用结果.

**4. 雅可比行列式**

雅可比行列式是热力学中进行导数变换运算的一个有用的工具. 设 $u$、$v$ 是独立变数 $x$、$y$ 的函数：

$$u=u(x,y),\ v=v(x,y)$$

雅可比行列式的定义是

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\begin{vmatrix}\frac{\partial u}{\partial x}, & \frac{\partial u}{\partial y}\\ \frac{\partial v}{\partial x}, & \frac{\partial v}{\partial y}\end{vmatrix}=\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x}\tag{A.10}$$

下面列出雅可比行列式的几个性质，读者请自行证明.

(1)
$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y=\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}\tag{A.11}$$

(2)
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=-\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}\tag{A.12}$$

(3)
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,s)}\frac{\partial(x,s)}{\partial(x,y)}\tag{A.13}$$

(4)
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=1\Big/\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\tag{A.14}$$

### 5. 完整微分条件和积分因子

如前所述,设 $z$ 是独立变数 $x$、$y$ 的函数 $z=z(x, y)$,则函数 $z$ 的全微分是

$$dz=\frac{\partial z}{\partial x}dx+\frac{\partial z}{\partial y}dy \tag{A.2}$$

可以将(A.2)写作

$$dz=Xdx+Ydy \tag{A.15}$$

其中 $X=\partial z/\partial x$, $Y=\partial z/\partial y$. 一般来说, $X$、$Y$ 也是 $x$、$y$ 的函数,再次求导数,有

$$\frac{\partial X}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial z}{\partial x}=\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial y}=\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y}$$

对于足够规则的函数,求导次序可以交换,即 $\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x}$,因此得

$$\frac{\partial X}{\partial y}=\frac{\partial Y}{\partial x} \tag{A.16}$$

反之,设有微分式

$$dz=X(x, y)dx+Y(x, y)dy \tag{A.17}$$

如果其中的 $X$、$Y$ 满足条件:

$$\frac{\partial X}{\partial y}=\frac{\partial Y}{\partial x} \tag{A.18}$$

则微分式(A.17)是某一函数 $z=z(x, y)$ 的全微分. 满足条件(A.18)的微分式称为完整微分,条件(A.18)称为完整微分条件.

对于完整微分,存在以下结论:

(1) 积分

$$\int_A^B dz=\int_A^B X(x, y)dx+Y(x, y)dy$$
$$=z(B)-z(A) \tag{A.19}$$

即积分只取决于积分的两个端点,与连结 $A$、$B$ 两点的积分路径

无关.

(2) 沿封闭路径的线积分为0:

$$\oint dz = \oint X dx + Y dy = 0 \tag{A.20}$$

上面的讨论可以推广到多个独立变数的情形.如果有 $n$ 个独立变数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$,则函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$的全微分是

$$df = \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i, \text{ 其中 } X_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \tag{A.21}$$

$X_i$ 等满足

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \quad (i, k = 1, 2, \cdots) \tag{A.22}$$

反之,如果微分式 $df = \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i$ 满足完整微分条件(A.22),则微分式 $df$ 为完整微分.对于多个独立变数的情形,完整微分的积分同样有类似于式(A.19)和(A.20)的结果.

如果微分式

$$dz = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$$

不满足完整微分条件(A.18),但存在函数 $\lambda(x, y)$使

$$\lambda dz = \lambda X dx + \lambda Y dy$$

满足完整微分条件,即

$$\frac{\partial}{\partial x}\lambda Y = \frac{\partial}{\partial y}\lambda X \tag{A.23}$$

则 $\lambda dz$ 是一个完整微分,$\lambda(x, y)$称作微分式 $dz$ 的积分因子.数学上可以证明,如果只有两个独立变数,微分式必有积分因子;但有三个或三个以上的独立变数时,微分式不一定有积分因子.

如果 $\lambda$ 是微分式 $dz$ 的积分因子,使 $\lambda dz = ds$,则 $\lambda\psi(s)$也必是 $dz$ 的积分因子,其中 $\psi(s)$是 $s$ 的任意函数.因为

$$\lambda\psi(s)dz = \psi(s)ds = d\phi$$

其中 $\phi = \int \psi(s)ds$.这就是说,当微分式有一个积分因子时,它就

有无穷多个积分因子.任意两个积分因子之比是 $s$ 的函数($\mathrm{d}s$ 是用积分因子乘微分式后所得的完整积分).

# B　概率基础知识

**1. 随机事件的概率**

在一定条件下,如果一个事件可能发生也可能不发生,这事件称为随机事件.例如,在投掷骰子的游戏中,某一点例如 4 点出现是一个随机事件.

为了反映随机事件发生的可能性的大小,我们引入概率的概念.经验表明,在一次试验或观测中,一个随机事件是否发生是无法预言的,但当观测次数 $N$ 趋于无穷时,某一事件(事件 A)发生的次数 $N_{\mathrm{A}}$ 与总观测次数的比值将趋于稳定的极限值.这极限值就称作事件 A 发生的概率 $P_{\mathrm{A}}$:

$$P_{\mathrm{A}}=\lim_{N\to\infty}\frac{N_{\mathrm{A}}}{N} \tag{B.1}$$

由定义可知,$0\leqslant P_{\mathrm{A}}\leqslant 1$.例如,当投掷骰子的次数足够多时,某一点例如 4 点出现的次数与总投掷次数之比 $N_4/N$ 为$\frac{1}{6}$.因此 4 点出现的概率是$\frac{1}{6}$.

**2. 互斥事件概率的加法定理**

如果两个随机事件在一次观测中不可能同时发生,这两事件称为互斥事件.例如在投掷骰子时,1 点出现与 3 点出现是互斥事件.

设 A、B 是互斥事件,在 $N$ 次观测中,事件 A 出现 $N_{\mathrm{A}}$ 次,事件 B 出现 $N_{\mathrm{B}}$ 次,则事件 A 或者事件 B 出现的概率为

$$P_{\mathrm{A+B}}=\lim_{N\to\infty}\frac{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}{N}=P_{\mathrm{A}}+P_{\mathrm{B}} \tag{B.2}$$

式(B.2)称为互斥事件的加法定理：两互斥事件中任意一个出现的概率等于两事件出现的概率之和.加法定理可以推广到多个互斥事件的情形：

$$P_{A+B+C+\cdots} = P_A + P_B + P_C + \cdots \tag{B.3}$$

例如,投掷骰子时,奇数点1、3、5出现的概率为1/6+1/6+1/6=1/2.

显然,全部互斥事件出现的概率为1：

$$\sum_i P_i = 1 \tag{B.4}$$

式(B.4)称为概率的规一化条件.它表明,在一次观测中全部互斥事件中总有一个是要发生的.例如,在投掷骰子时,1、2、3、4、5、6点中的一个总是要出现的.

**3. 独立事件概率的乘法定理**

如果两个随机事件彼此没有任何关联,一事件发生与否与另一事件发生与否毫不相关,这两事件称为独立事件.例如,同时投掷两颗骰子,第一颗骰子出现3点、第二颗骰子出现5点是两个独立事件.

设A、B是两个独立事件.这两事件同时(或依次)发生记为A·B.以$N_A$表在$N$次观测中事件A发生的次数,$N_{A\cdot B}$表在$N$次观测中事件A和事件B同时发生的次数,则事件A和B同时发生的概率为

$$P_{A\cdot B} = \lim_{N\to\infty}\frac{N_{A\cdot B}}{N} = \lim_{N\to\infty}\frac{N_A}{N}\cdot\frac{N_{A\cdot B}}{N_A} = P_A\cdot P_B \tag{B.5}$$

式(B.5)称作独立事件的乘法定理：两个独立事件同时发生的概率等于两事件各自发生的概率的乘积.例如,在同时投掷两个骰子时,第一颗骰子出现3点、第二颗骰子出现5点的概率是1/6×1/6=1/36.

**4. 随机变量的概率分布**

如果一变量以一定的概率取各种可能值,这变量称作随机变量.随机变量分为离散型和连续型两种.离散型随机变量所取的数

值是可数的分立值.以 $X$ 表示随机变量,$x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_n$ 表示离散型随机变量的可能取值,$P_1, \cdots, P_i, P_n$ 表示取相应值的概率:

$$\begin{Bmatrix} x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_n \\ P_1, \cdots, P_i, \cdots, P_n \end{Bmatrix} \tag{B.6}$$

我们称 $\{P_i\}$ 为随机变量 $X$ 的概率分布.显然,$\{P_i\}$ 应满足条件

$$P_i \geqslant 0, \ i = 1, 2, \cdots \tag{B.7}$$

$$\sum_i P_i = 1$$

连续型随机变量可取某一区间内的一切数值.以 $X$ 表示连续型随机变量,假设它的取值 $x$ 在 $a$ 与 $b$ 之间.随机变量 $X$ 取值在 $x \sim x + \mathrm{d}x$ 内的概率 $\mathrm{d}P(x)$ 表为

$$\mathrm{d}P(x) = \rho(x)\mathrm{d}x \tag{B.8}$$

$\rho(x)$ 称为概率密度,满足以下条件:

$$\rho(x) \geqslant 0, \int_a^b \rho(x)\mathrm{d}x = 1 \tag{B.9}$$

**5. 统计平均值和涨落**

先考虑离散型的随机变量 $X$.它的可能取值为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$.设在 $N$ 次试验或观测中,测得取上述数值的次数相应为 $N_1, N_2, \cdots, N_n$ 次,则 $X$ 的算术平均值为 $\sum_i x_i N_i / N$.当观测次数趋于无穷时,$X$ 的算术平均值趋于一定的极限,称作 $X$ 的统计平均值:

$$\overline{X} = \lim_{N \to \infty} \frac{\sum_i x_i N_i}{N} = \sum_i x_i P_i \tag{B.10}$$

对于连续型的随机变量,统计平均值为

$$\overline{X} = \int x\rho(x)\mathrm{d}x \tag{B.11}$$

积分遍及 $x$ 的取值范围.

参照式(B.10)和式(B.11),可以写出随机变量 $X$ 的任意函

数 $f(X)$ 的统计平均值公式.

统计平均值反映随机变量的平均大小,是一个很重要的量.各次观测结果一般来说当然并不一定等于统计平均值.我们引入一个量来描述 $X$ 在其统计平均值$\overline{X}$上下涨落的平均幅度.因为

$$\overline{\Delta X}=\overline{(x_i-\overline{X})}=\sum_i(x_i-\overline{X})P_i$$
$$=\sum_i x_iP_i-\overline{X}\sum_i P_i=0$$

显然不能用$\overline{\Delta X}$来描述 $X$ 的涨落.$\overline{(x_i-\overline{X})^2}$是恒正的,可用它来描述 $X$ 涨落的平均幅度,称为 $X$ 的涨落或均方偏差(方差):

$$\overline{(\Delta x)^2}=\overline{(x_i-\overline{X})^2}=\sum_i(x_i^2-2\overline{X}x_i+\overline{X}^2)P_i$$
$$=\sum_i x_i^2P_i-2\overline{X}\sum_i x_iP_i+\overline{X}^2\sum_i P_i=\overline{X^2}-(\overline{X})^2 \tag{B.12}$$

**6. 多个随机变量的联合概率分布和相关矩**

上面讨论了单个随机变量的概率分布、统计平均值和涨落.现在讨论多个随机变量的情形.为简单起见,只讨论两个随机变量的情形.

设有随机变量 $X$ 和 $Y$.以 $\mathrm{d}P(x,y)$ 表示 $X$ 取值在 $x\sim x+\mathrm{d}x$,$Y$ 取值在 $y\sim y+\mathrm{d}y$ 之间的概率:

$$\mathrm{d}P(x,y)=\rho(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{B.13}$$

$\rho(x,y)$ 称为联合概率密度,满足以下条件:

$$\rho(x,y)\geqslant 0,\iint\rho(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y=1 \tag{B.14}$$

积分遍及 $X$、$Y$ 的取值范围.

如果不问 $Y$ 的取值为何,$X$ 取值在 $x\sim x+\mathrm{d}x$ 之间的概率为

$$\rho(x)\mathrm{d}x=\mathrm{d}x\int\rho(x,y)\mathrm{d}y \tag{B.15}$$

积分遍及 $Y$ 的取值范围.

如果随机变量 $X$ 和 $Y$ 是统计独立的,根据独立事件概率的乘

法定理，有

$$\rho(x, y)=\rho(x)\rho(y) \tag{B.16}$$

由式(B.16)可以证明下面(B.17)和(B.18)两个常用公式.

$$\overline{XY}=\int x\rho(x)\mathrm{d}x\int y\rho(y)\mathrm{d}y=\overline{X}\cdot\overline{Y} \tag{B.17}$$

即，两个独立的随机变量的乘积的平均等于两个随机变量的平均的乘积.

随机变量 $X$ 和 $Y$ 之和的偏差为

$$(X+Y)-\overline{(X+Y)}=(X-\overline{X})+(Y-\overline{Y})=\Delta X+\Delta Y$$

均方偏差为

$$\overline{(\Delta X+\Delta Y)^2}=\overline{(\Delta X)^2}+2\,\overline{\Delta X\cdot\Delta Y}+\overline{(\Delta Y)^2}$$

如果 $X$ 和 $Y$ 是统计独立的，有

$$\overline{\Delta X\cdot\Delta Y}=\overline{\Delta X}\cdot\overline{\Delta Y}=0$$

因此

$$\overline{(\Delta X+\Delta Y)^2}=\overline{(\Delta X)^2}+\overline{(\Delta Y)^2} \tag{B.18}$$

即，两个独立的随机变量之和的均方偏差等于各自的均方偏差之和.

如果随机变量 $X$ 和 $Y$ 不是统计独立的，可以引入相关矩来描述其关联程度.相关矩的定义为

$$\overline{(X-\overline{X})\cdot(Y-\overline{Y})}=\overline{XY}-\overline{X}\cdot\overline{Y} \tag{B.19}$$

**7. 二项分布**

我们通过最简单的一维随机行走问题介绍二项分布.醉汉行走，忽前忽后，每步长 $l$，求在走了 $N$ 步之后，离出发点距离为 $x$ 的概率.

取出发点为坐标的原点.假设在 $N$ 步之中，有 $N_1$ 步向前、$N_2$ 步向后($N_1+N_2=N$)，则

$$x=(N_1-N_2)l$$

求距离原点为 $x$ 的概率就是求在 $N$ 步之中有 $N_1$ 步向前、$N_2$ 步向后的概率.

假设步与步间没有关联,向前走一步的概率为 $p$,向后走一步的概率为 $q=1-p$.根据独立事件概率的乘法定理,向前走了 $N_1$ 步、向后走了 $N_2$ 步的一种给定走法的概率为 $p^{N_1}q^{N_2}$.但给定 $N_1$ 和 $N_2$ 之后,可以有 $N!/(N_1!\ N_2!)$种不同的走法.这些不同的走法是互斥事件.因此,根据互斥事件概率的加法定理,$N_1$ 步向前、$N_2$ 步向后的概率为

$$\frac{N!}{N_1!\ N_2!}p^{N_1}q^{N_2} \tag{B.20}$$

式(B.20)称为二项分布.为以后书写方便起见,我们将式(B.20)改写为

$$p_N(n)=\frac{N!}{n!\ (N-n)!}p^n q^{N-n} \tag{B.21}$$

其中 $n=N_1$.

容易证明,二项分布满足归一化条件:

$$\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}p^n q^{N-n}=(p+q)^N=1$$

$n$ 的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{n}&=\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}np^n q^{N-n}\\&=p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}p^n q^{N-n}\\&=p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N=pN(p+q)^{N-1}=pN\end{aligned} \tag{B.22}$$

类似地

$$\begin{aligned}\overline{n^2}&=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}n^2p^n q^{N-n}\\&=p\frac{\partial}{\partial p}p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}p^n q^{N-n}\\&=p\frac{\partial}{\partial p}p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N\end{aligned}$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}[Np(p+q)^{N-1}]$$
$$= p[N(p+q)^{N-1} + N(N-1)p(p+q)^{N-2}]$$
$$= N^2p^2 + Npq$$
$$= (\overline{n})^2 + Npq$$

因此

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{(n-\overline{n})^2} = \overline{n^2} - (\overline{n})^2 = Npq \tag{B.23}$$

相对涨落为

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{(\overline{n})^2} = \frac{Npq}{N^2p^2} = \frac{q}{Np} \tag{B.24}$$

**8. 泊松分布**

泊松分布是 $N \gg 1$ 和 $p \ll 1$(或 $q \ll 1$)的情形下,二项分布的近似表达式.在 $p \ll 1$ 的情形下,由于 $P_N(n)$中含有因子 $p^n$,当 $n$ 足够大时 $P_N(n)$将趋于零.仅当 $n \ll N$ 时,$P_N(n)$才具有可观的数值.

将式(B.21)改写为

$$P_N(n) = \frac{1}{n!}N(N-1)\cdots(N-n+1)p^nq^{N-n}$$

在 $N \gg 1$ 和 $n \ll N$ 时,可作近似:

$$N(N-1)\cdots(N-n+1) \approx N^n$$

注意 $q = 1-p$,在 $p \ll 1$ 时可作近似:

$$\ln q^{N-n} = (N-n)\ln(1-p) \approx -Np$$

即

$$q^{N-n} \approx e^{-Np} = e^{-\overline{n}}$$

其中最后一步用了式(B.22)即$\overline{n} = Np$.这样式(B.21)就可近似为

$$P_N(n) = \frac{(\overline{n})^n}{n!}e^{-\overline{n}} \tag{B.25}$$

式(B.25)称为泊松分布.图 B.1 画出不同$\overline{n}$下泊松分布的图形.

泊松分布的均方涨落为

$$\overline{(\Delta n)^2} = Npq \approx Np = \overline{n} \tag{B.26}$$

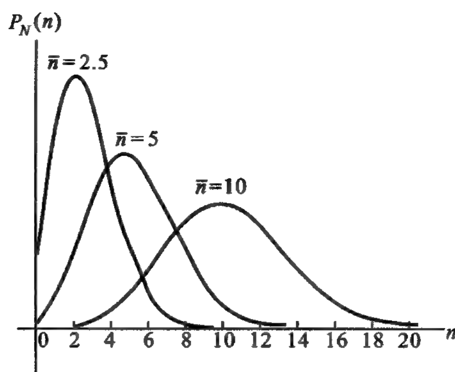



图 B.1

**9. 高斯分布**

高斯分布是 $N \gg 1$ 且 $p$ 和 $q$ 相差不大的情形下，二项分布的近似表达式.

在 $N$ 很大，且 $p$、$q$ 相差不大的情形下，二项分布将在某一相当大的 $\tilde{n}$ 处有尖锐的极大值. 对于明显偏离 $\tilde{n}$ 的 $n$，概率分布 $P_N(n)$ 趋近于零. 换句话说，仅在 $\tilde{n}$ 附近概率分布 $P_N(n)$ 才有可观的数值.

在 $N$ 和 $\tilde{n}$ 都很大的情形下，对于在 $\tilde{n}$ 附近的 $n$，当 $n$ 的值由 $n$ 变到 $n+1$ 时，$P_N(n)$ 的改变是相对微小的，即

$$|P_N(n+1) - P_N(n)| \ll P_N(n)$$

因此可以将 $n$ 看作连续变量，且认为 $P_N(n)$ 或 $\ln P_N(n)$ 是 $n$ 的足够规则的函数，对它进行导数运算.

使 $P_N(n)$ 取极大的 $\tilde{n}$ 值由条件 $\mathrm{d}P_N(n)/\mathrm{d}n = 0$ 确定. 由于 $\ln P_N(n)$ 随 $n$ 的变化较慢，且随 $P_N(n)$ 单调变化，可等价地由条件

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\ln P_N(n) = 0 \tag{B.27}$$

确定$\tilde{n}$的值.

根据式(B.21),有

$$\ln P_N(n)=\ln N!\ -\ln n!\ -\ln(N-n)!\ +n\ln p+(N-n)\ln q$$

当 $n\gg1$ 时可作如下的近似:

$$\frac{\mathrm{d}\ln n!}{\mathrm{d}n}\approx\frac{\ln(n+1)!\ -\ln n!}{1}$$

$$=\ln\frac{(n+1)!}{n!}$$

$$=\ln(n+1)\approx\ln n$$

在这一近似下,式(B.27)为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\ln P_N(n)=-\ln n+\ln(N-n)+\ln p-\ln q=0$$

由上式解得

$$\tilde{n}=Np \tag{B.28}$$

与式(B.22)比较可知,$\tilde{n}=\overline{n}$.这就是说,在 $n=\overline{n}$处,$P_N(n)$具有极大值.

将$\ln P_N(n)$在$\overline{n}$附近作泰勒展开,只取头两项(注意展开的一级项为零),有

$$\ln P_N(n)=\ln P_N(\overline{n})+\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}n^2}\ln P_N(n)\big|_{n=\overline{n}}(n-\overline{n})^2$$

但

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}n^2}\ln P_N(n)\big|_{n=\overline{n}}=-\frac{N}{\overline{n}(N-\overline{n})}=-\frac{1}{Npq}$$

因此得

$$\ln P_N(n)=\ln P_N(\overline{n})-\frac{1}{2Npq}(n-\overline{n})^2$$

上式可表为

$$P(n)=\frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta n)^2}}\mathrm{e}^{-\frac{(n-\overline{n})^2}{2(\Delta n)^2}} \tag{B.29}$$

式中已将 $P_N(n)$ 写作 $P(n)$，并利用了式(B.23)即 $\overline{(\Delta n)^2}=Npq$．前面的系数是由规一化条件定出的．式(B.29)称为高斯分布．图 B.2 画出了高斯分布的图形．

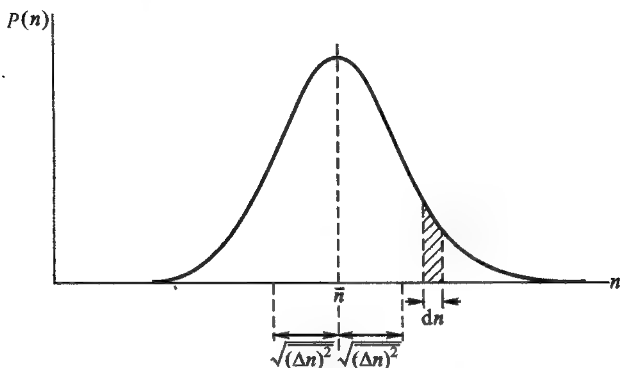



图　B.2

# C　统计物理学常用的积分公式

## 1. 积分

$$I=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x$$

的计算．

$I^2$ 可表为

$$I^2=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-(x^2+y^2)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

上式是 $xy$ 平面上的积分，可用平面极坐标将 $I^2$ 表为

$$I^2=\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-r^2}r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta=2\pi\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-r^2}r\mathrm{d}r=\pi$$

因此得

$$I=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi}$$

注意被积函数是偶函数,故有

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2}dx=\frac{\sqrt{\pi}}{2} \tag{C.1}$$

**2. 积分**

$$\Gamma(n)=\int_0^{\infty} e^{-x}x^{n-1}dx$$

的计算.

分部积分给出

$$\begin{aligned}\Gamma(n)&=-[e^{-x}x^{n-1}]_0^{\infty}+(n-1)\int_0^{\infty} e^{-x}x^{n-2}dx\\&=(n-1)\Gamma(n-1)\end{aligned} \tag{C.2}$$

重复利用式(C.2),并注意

$$\Gamma(1)=\int_0^{\infty} e^{-x}dx=1$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\int_0^{\infty} e^{-x}x^{-\frac{1}{2}}dx=2\int_0^{\infty} e^{-y^2}dy=\sqrt{\pi}$$

其中 $y^2=x$,最后一步用了式(C.1).当 $n$ 为正整数时有

$$\Gamma(n)=(n-1)(n-2)\cdots 1\cdot\Gamma(1)=(n-1)! \tag{C.3}$$

$$\begin{aligned}\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)&=\left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\\&=\left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{1}{2}\cdot\sqrt{\pi}\end{aligned} \tag{C.4}$$

**3. 积分**

$$I(n)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}x^n dx \quad (n\ 是零或正整数)$$

的计算.

作变数代换,$y=\alpha^{1/2}x$,有

$$I(0)=\alpha^{-\frac{1}{2}}\int_0^{\infty} e^{-y^2}dy=\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{1/2}} \tag{C.5}$$

$$I(1)=\alpha^{-1}\int_0^{\infty} e^{-y^2} y\mathrm{d}y=\frac{1}{2\alpha} \tag{C.6}$$

其它的 $I(n)$ 可通过求 $I(0)$ 或 $I(1)$ 对 $\alpha$ 的导数而得到：

$$I(n)=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{n-2}\mathrm{d}x=-\frac{\partial}{\partial\alpha}I(n-2) \tag{C.7}$$

例如

$$I(2)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}} \tag{C.8}$$

$$I(3)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^3\mathrm{d}x=\frac{1}{2\alpha^2} \tag{C.9}$$

$$I(4)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4\mathrm{d}x=\frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} \tag{C.10}$$

$$I(5)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^5\mathrm{d}x=\frac{1}{\alpha^3} \tag{C.11}$$

**4. 积分**

$$I(n)=\int_0^{\infty}\frac{x^{n-1}}{e^x-1}\mathrm{d}x \qquad \left(n=2,\ 3,\ 4,\ \frac{3}{2}\text{及}\frac{5}{2}\right)$$

的计算.

因为

$$\frac{x^{n-1}}{e^x-1}=\frac{x^{n-1}e^{-x}}{1-e^{-x}}=x^{n-1}e^{-x}(1+e^{-x}+e^{-2x}+\cdots)$$
$$=\sum_{k=1}^{\infty}x^{n-1}e^{-kx}$$

故

$$I(n)=\int_0^{\infty}\frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{e^x-1}=\sum_{k=1}^{\infty}\int_0^{\infty}x^{n-1}e^{-kx}\mathrm{d}x$$
$$=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^n}\int_0^{\infty}y^{n-1}e^{-y}\mathrm{d}y$$

例如

$$I(2)=\int_0^{\infty}\frac{x\mathrm{d}x}{e^x-1}=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}\int_0^{\infty}ye^{-y}\mathrm{d}y$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645 \tag{C.12}$$

$$I(3) = \int_0^{\infty} \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} \int_0^{\infty} y^2 \mathrm{e}^{-y} \mathrm{d}y$$

$$= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} = 2 \times 1.202 \tag{C.13}$$

$$I(4) = \int_0^{\infty} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} \int_0^{\infty} y^3 \mathrm{e}^{-y} \mathrm{d}y$$

$$= 6 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} = 6 \times \frac{\pi^4}{90} = 6 \times 1.082 \tag{C.14}$$

$$I\left(\frac{3}{2}\right) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} \int_0^{\infty} y^{1/2} \mathrm{e}^{-y} \mathrm{d}y$$

$$= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} \int_0^{\infty} t^2 \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d}t$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612 \tag{C.15}$$

$$I\left(\frac{5}{2}\right) = \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{5/2}} \int_0^{\infty} y^{3/2} \mathrm{e}^{-y} \mathrm{d}y$$

$$= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{5/2}} \int_0^{\infty} t^4 \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d}t$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{5/2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \times 1.341 \tag{C.16}$$

**5. 积分**

$$I = \int_0^{\infty} \frac{x \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x + 1}$$

的计算.

$$\frac{x}{\mathrm{e}^x + 1} = \frac{x\mathrm{e}^{-x}}{1 + \mathrm{e}^{-x}} = x\mathrm{e}^{-x}(1 - \mathrm{e}^{-x} + \mathrm{e}^{-2x} - \cdots)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} x\mathrm{e}^{-kx}$$

故
$$I=\int_0^\infty \frac{x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1}=\sum_{k=1}^\infty(-1)^{k-1}\int_0^\infty x\mathrm{e}^{-kx}\mathrm{d}x$$
$$=\sum_{k=1}^\infty(-1)^{k-1}\frac{1}{k^2}\int_0^\infty y\mathrm{e}^{-y}\mathrm{d}y$$
$$=\sum_{k=1}^\infty(-1)^{k-1}\frac{1}{k^2}=\frac{\pi^2}{12} \tag{C.17}$$

# 索　　引

## A



## B

## C



## D

## E



## F

## G



## H

## J

## K

## L



## M

## N



## O



## P

## Q



## R

## S



## T

## W



## X

## Y



## Z

# 物理常量表

（国际科技数据委员会 1986 年推荐值）

真空中光速　$c = 299\ 792\ 458 \mathrm{m \cdot s^{-1}}$

真空磁导率　$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \mathrm{N \cdot A^{-2}} = 12.566\ 370\ 614 \times 10^{-7} \mathrm{N \cdot A^{-2}}$

真空介电常量　$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2 = 8.854\ 187\ 817 \times 10^{-12} \mathrm{F \cdot m^{-1}}$

牛顿引力常量　$G = (6.672\ 59 \pm 0.000\ 85) \times 10^{-11} \mathrm{m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-2}}$

普朗克常量　$h = (6.626\ 075\ 5 \pm 0.000\ 004\ 0) \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$

$\hbar = (1.054\ 572\ 66 \pm 0.000\ 000\ 63) \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$

基本电荷　$e = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \mathrm{C}$

电子静止质量　$m_e = (0.910\ 938\ 97 \pm 0.000\ 000\ 54) \times 10^{-30} \mathrm{kg}$

质子静止质量　$m_p = (1.672\ 623\ 1 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27} \mathrm{kg}$

玻尔磁子　$\mu_B = e\hbar/2m_e = (9.274\ 015\ 4 \pm 0.000\ 003\ 1) \times 10^{-24} \mathrm{J \cdot T^{-1}}$

核磁子　$\mu_N = e\hbar/2m_p = (5.050\ 786\ 6 \pm 0.000\ 001\ 7) \times 10^{-27} \mathrm{J \cdot T^{-1}}$

阿伏伽德罗常量　$N_A = (6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23} \mathrm{mol^{-1}}$

摩尔气体常量　$R = (8.314\ 510 \pm 0.000\ 070) \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

玻耳兹曼常量　$k = R/N_A = (1.380\ 658 \pm 0.000\ 012) \times 10^{-23} \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

摩尔体积（理想气体，在 $T = 273.15\ \mathrm{K}$，$1 p_n$ 下）

$V = (22.414\ 10 \pm 0.000\ 19) \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$

斯特藩常量　$\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^3$

$= (5.670\ 51 \pm 0.000\ 19) \times 10^{-8} \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$

标准大气压　$1 p_n = 101\ 325 \mathrm{Pa}$

电子伏　$1\ \mathrm{eV} = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \mathrm{J}$

# 参 考 书 目


1. 王竹溪.热力学简程.高等教育出版社,1964
2. 王竹溪.统计物理学导论.第二版.高等教育出版社,1965
3. 龚昌德.热力学与统计物理学.高等教育出版社,1982
4. 于渌,郝柏林.相变和临界现象.科学出版社,1984
5. Zemansky, M W. and Dittman, R H. Heat and Thermodynamics. sixth edition. McGraw-Hill Book Company, 1981
6. Landau, L D and Lifshitz, E M. Statistical Physics. Pergamon Press, 1958
7. Reif, F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill Book Company, 1965
8. Pathria, R K. Statistical Mechanics. Pergamon Press, 1972

## 郑重声明



**责任编辑**　陈小平

**封面设计**　张　楠

**责任绘图**　朱　静

**版式设计**　胡志萍

**责任校对**　康晓燕

**责任印制**　宋克学

图书在版编目(CIP)数据

热力学·统计物理/汪志诚. —3版. —北京:高等教育出版社,2003.3

ISBN 7-04-011574-3

Ⅰ.热... Ⅱ.汪... Ⅲ.①热力学-高等学校-教材②统计物理学-高等学校-教材 Ⅳ.O414

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第096736号

出版发行 高等教育出版社
社　　址 北京市东城区沙滩后街55号
邮政编码 100009
传　　真 010-64014048

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网　　址 http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn

经　　销 新华书店北京发行所
排　　版 高等教育出版社照排中心
印　　刷 北京二二〇七工厂

开　　本 850×1168 1/32
印　　张 15.875
字　　数 400 000

版　　次 1980年9月第1版
2003年3月第3版
印　　次 2003年3月第1次印刷
定　　价 18.30元